Всероссийский научно-исследовательский институт маслоделия и сыроделия – филиал Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН

на правах рукописи

Логинова Ирина Вячеславовна

СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ ЖИРОВОЙ ФАЗЫ СЫРОВ И СЫРНЫХ ПРОДУКТОВ КАК ФАКТОР ВЛИЯНИЯ НА КАЧЕСТВО

Специальность 05.18.04 – технология мясных, молочных и рыбных продуктов и холодильных производств

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель -
доктор технических наук,
старший научный сотрудник
Лепилкина Ольга Валентиновна

Углич – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение……. 5

1 Аналитический обзор литературных источников.
Жир в молоке, молочных и молокосодержащих продуктах:
структурное состояние и влияние на качество……..……. 13

1.1 Свободный жир в молоке и молочных продуктах…….. 15

1.2 Методы определения содержания свободного жира в молоке и молочных продуктах……...…… 24

1.3 Физико-химические аспекты эмульгирования жира при производстве молочных и молокосодержащих продуктов……. 33

1.3.1 Функциональные свойства и механизм действия моно- и диглицеридов жирных кислот и белков молока при эмульгировании заменителей молочного жира в обезжиренном молоке…….. 35

1.3.2 Использование моно- и диглицеридов жирных кислот в молочной промышленности…… 39

Заключение по аналитическому обзору литературных источников.
Обоснование направления, цели и задач исследований……. 43

2 Методология, объекты и методы исследований ……. 47

2.1 Методы электронной микроскопии…….. 50

2.2 Методы газовой хроматографии…… 51

2.3 Метод определения стабильности эмульсий…… 52

2.4 Метод исследования реологических показателей…… 53

2.5 Разработка методики измерений массовой доли доступного жира в сырах и сырных продуктах…… 53

2.5.1 Обоснование размеров и формы пробы для анализа..…….. 56

2.5.2 Определение продолжительности сушки проб в вакууме… 56

2.5.3 Выбор растворителя для экстрагирования доступного жира 58

2.5.4 Установление режима экстрагирования доступного жира из проб…….. 60

3 Исследование влияния физико-химических факторов на образование свободного жира в молоке, эмульсиях ЗМЖ, молочных и молочно-растительных смесях…… 63

3.1 Влияние сепарирования, перемешивания, пастеризации и охлаждения молока на образование в нем свободного жира ….. 63

3.2 Исследование процесса эмульгирования заменителя молочного жира в обезжиренном молоке…… 67

3.2.1 Исследование влияния эмульгатора на морфологию оболочек глобул заменителя молочного жира…….. 68

3.2.2 Исследование влияния эмульгатора и технологических параметров эмульгирования на стабильность эмульсий заменителя молочного жира……..……. 70

3.3 Исследование жировой фазы нормализованных молочных и растительно-молочных смесей……...…… 76

4 Исследование влияния параметров обработки сырного зерна при производстве сыров и сырных продуктов на доступного жира в его структуре……..….. 81

4.1 Влияние параметров обработки сырного зерна при производстве сыров на доступность жира в его структуре…. …… 81

4.2 Влияние эмульгаторов в составе ЗМЖ и параметров обработки сырного зерна при производстве сырных продуктов на доступность жира в его структуре…….. 84

5 Исследование процесса созревания сыров и сырных продуктов……..… 87

5.1 Изменение количества доступного жира…… 87

5.2 Гидролиз и окисление жира……...……. 90

5.3 Образование летучих вкусоароматических веществ в жировой фазе……... 95

5.4 Изменение азотистых веществ…….…….. 96
5.5 Изменение массовой доли лактозы и pH……... 100
5.6 Изменение массовой доли влаги…… 103
5.7 Изменение органолептических показателей……. 104
5.8 Изменение реологических показателей……. 108
5.9 Сравнительный электронно-микроскопический анализ изменений структуры жировой фазы сыров и сырных продуктов при созревании……... 112
6 Разработка и апробация научно-обоснованных рекомендаций по улучшению органолептических показателей полутвердых сырных продуктов…… 118
Заключение…… 121
Список литературы…… 128
Приложение А – МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ. Определение массовой доли свободного жира в сырах и сырных продуктах с применением вакуумной сушки…… 141
Приложение Б – Патенты на метод определения массовой доли доступного жира в сырах и сырных продуктах…… 150
Приложение В – Акт о внедрении.…… 152
Приложение Г - Матрицы планирования и результаты экспериментов по установлению влияния технологических параметров эмульгирования на стойкость эмульсий ЗМЖ ……..…… 154
Приложение Д – Методические рекомендации по улучшению органолептических показателей полутвердых сырных продуктов……. 157

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. В сыродельной отрасли молочной промышленности наряду с производством сыров получило широкое распространение производство сырных продуктов[1] с заменителями молочного жира.

Заменители молочного жира (ЗМЖ), используемые при производстве сырных продуктов, представляют собой композиции, составленные из различных растительных жиров, сочетание которых подбирается с ориентацией на физико-химические свойства молочного жира. В Российской Федерации производство ЗМЖ поставлено на промышленную основу и получило широкое развитие в связи с их повышенным спросом во многих отраслях пищевой промышленности, в том числе в молочной.

Использование ЗМЖ в сыроделии позволяет устранить дефицит сырья в осенне-зимний период во время сезонного снижения производства молока, увеличить объемы выпуска сыродельной продукции, снизить ее себестоимость и, следовательно, цену, что делает сырные продукты более доступными для малообеспеченных слоев населения по сравнению с сырами.

Следует отметить, что сейчас многие потребители осознанно делают свой выбор в пользу сырных продуктов, рассматривая их как продукты здорового питания. При этом важно, чтобы на этикетках сырных продуктов была представлена достоверная информация о составе их жировой фазы.

В отличие от сыров для полутвердых сырных продуктов характерны менее выраженные вкус и запах, отсутствие эластичности, более рыхлая консистенция. Это связано с изменением не только их состава, но и структуры по сравнению с сырами, изготовленными только из молочного сырья [1-3].

---

[1] В соответствии с Изменением к ТР ТС 033/2013 «О безопасности молока и молочной продукции», вступившем в силу с 15 июля 2018 г., термин «сырный продукт» изменен на «молокосодержащий продукт с заменителем молочного жира, произведенный по технологии сыра».

Формирование органолептических свойств сырных продуктов происходит во время изготовления и начинается на первой стадии при получении нормализованной по жиру молочно-растительной смеси, в состав которой наряду с цельным и обезжиренным молоком входит предварительно приготовленная эмульсия заменителя молочного жира. Она получается путем интенсивного перемешивания расплавленного ЗМЖ в обезжиренном молоке. При этом роль эмульгаторов выполняют белки обезжиренного молока, в том числе сывороточные белки, отличающиеся по составу и свойствам от природных эмульгаторов натуральной жировой эмульсии, образующейся в вымени коровы.

Для облегчения эмульгирования ЗМЖ и получения мелкодисперсной эмульсии в настоящее время практически все производители ЗМЖ предлагают изготовителям сырных продуктов композиции растительных жиров с уже внесенными в них низкомолекулярными эмульгаторами (как правило, моно- и диглицеридами жирных кислот), которые наряду с молочными белками тоже принимают участие в формировании эмульсионных оболочек.

Помимо жира, находящегося в состоянии эмульсии, и в молоке, и в молочно-растительных смесях, предназначенных для изготовления сырных продуктов, может присутствовать свободный жир, лишенный защитных оболочек вследствие недостаточно эффективного эмульгирования во время образования жировой эмульсии, а также вследствие нарушения их целостности под влиянием различных воздействий (интенсивное перемешивание, переливание, перекачивание насосами и др.). Свободный жир в первую очередь подвергается гидролитическим и окислительным процессам, что может стать причиной негативных изменений во вкусе и запахе изготовленных продуктов, сокращения срока их годности, возникновения рисков снижения уровня химической и микробиологической безопасности [4, 5].

Для продуктов сыроделия влияние свободного жира на качество не так

однозначно. Известно, что формирование необходимых органолептических показателей сыров происходит в результате протекания комплекса биохимических процессов, главными из которых являются протеолиз и липолиз [6-8]. Продукты протеолиза, в основном, влияют на консистенцию продукта, а продукты липолиза – на вкус. Продукты окисления жира также участвуют в формировании вкусового букета сыров. Поэтому важно, чтобы жир, находящийся в структуре сыра, был доступен для липолитических ферментов и окислителей. Особую актуальность эта проблема приобрела по отношению к сырным продуктам, при производстве которых используется эмульсия заменителя молочного жира, отличающаяся структурой оболочек жировых глобул.

При эмульгировании ЗМЖ изначально была ориентация на получение стабильной эмульсии. При этом не обращалось внимания на очевидное снижение доступности жира для воздействия на него комплекса био- и физико-химических факторов в процессе изготовления и созревания сырных продуктов, что может быть причиной ухудшения их органолептических показателей по сравнению с сырами.

В связи с этим исследования структурных, биохимических и физико-химических изменений жировой фазы при производстве сырных продуктов актуальны, т.к. являются научной основой для направленного влияния на их качество.

Степень разработанности темы. Существенный вклад в исследование проблем структурообразования эмульсионных молочных продуктов внесли отечественные и зарубежные ученые: Вайткус В.В., Уманский М.С., Остроумов Л.А., Забодалова Л.А., Терещук Л.В., Смыков И.Т., Lobato-Calleros C., Clark D.C., Wahlgren M., Evers J.M., Everett D.W., Lopez C., Rowney M.K. и др. В том числе исследованиям состояния жировой фазы продуктов сыроделия с акцентом на свободный жир посвящены единичные работы зарубежных исследователей: Everett D.W., Lopez C., Rowney M.K. Наиболее системные исследования в этом направлении в нашей стране были

выполнены Вайткусом В.В. Однако в трудах этих ученых не рассматриваются вопросы структурного состояния жировой фазы в связи с формированием органолептических показателей продуктов, недостаточно исследованы морфологические особенности строения оболочек, образующихся на поверхности жировых глобул при эмульгировании растительных жиров. Не проводилось также исследований по установлению влияния условий изготовления и параметров технологий сыров и сырных продуктов на образование и количество свободного жира в их структуре.

Методическим аспектам определения свободного жира в структуре молочных продуктов посвящены труды Аристовой В.П., Радаевой И.А., Серебренниковой В.А, Петрова А.Н., Толстухиной Л.С., Evers J.M., Buma T.J., Кос А.В., Heinemann P.H. и др. Но объектами их исследований были только жидкообразные молочные продукты и сухое молоко. Применительно к сырным продуктам, имеющим твердообразную, связную структуру, предлагаемые ими методы неприемлемы.

Учитывая структурные особенности сыров и сырных продуктов, очевидно, что какая-то часть свободного жира может находиться в замкнутых областях белковой матрицы. Такой жир недоступен для гидролитических ферментов, окислителей, а также растворителей, с помощью которых он может быть извлечен из структуры продукта. В связи с этим для характеристики структурного состояния жировой фазы продуктов сыроделия корректнее использовать термин «доступный жир», предложенный Buma T.J. применительно к жировой фазе сухого цельного молока.

Цель диссертационной работы: установить возможность улучшения органолептических показателей полутвердых сырных продуктов с заменителями молочного жира путем увеличения количества доступного жира в их структуре.

В основу работы положена **рабочая гипотеза** о наличии причинно-следственной связи между органолептическими показателями продуктов

сыроделия и количеством доступного жира в структуре их жировой фазы, которое может регулироваться в процессе изготовления технологическими приемами.

Для подтверждения выдвинутой гипотезы необходимы сведения о количественном содержании доступного жира в структуре сыров и сырных продуктов в зависимости от технологических факторов производства. Таких сведений в настоящее время недостаточно и основываются они, главным образом, на теоретических предположениях. Причина - отсутствие научно-обоснованного метода измерения количества доступного жира в структуре продуктов сыроделия.

Исходя из вышеизложенного, в **задачи исследований** входило:

- определить влияние сепарирования, перемешивания, пастеризации и охлаждения молока на количество образующегося свободного жира;

- установить влияние эмульгатора и технологических параметров эмульгирования ЗМЖ в обезжиренном молоке на стабильность получаемых эмульсий и содержание свободного жира в молочно-растительных смесях;

- разработать метод измерения массовой доли доступного жира в сырах и сырных продуктах;

- установить влияние продолжительности обработки, температуры второго нагревания и присутствия эмульгатора в составе ЗМЖ на количество доступного жира в структуре сырного зерна;

- исследовать процесс созревания полутвердых сырных продуктов в сравнении с сырами по изменению физико-химических, биохимических и органолептических показателей;

- провести сравнительный электронно-микроскопический анализ изменений структуры жировой фазы сыров и сырных продуктов в процессе изготовления;

- на основании проведенных исследований разработать практические рекомендации по улучшению органолептических показателей полутвердых сырных продуктов.

Научная новизна:

- показано, что нативные оболочки жировых глобул в молоке чувствительны к внешним физическим воздействиям, определено количество свободного жира, образующегося в молоке при сепарировании, перемешивании, пастеризации, охлаждении;

- выявлены закономерности влияния эмульгатора (моно- и диглицериды жирных кислот) на процесс эмульгирования заменителя молочного жира в обезжиренном молоке, стабильность эмульсий и количество свободного жира в молочно-растительных смесях;

- проведен теоретический анализ локализации жировой фазы в структуре твердообразного молочного продукта;

- предложен термин «доступный жир», уточняющий понятие термина «свободный жир» применительно к твердообразным продуктам сыроделия;

- разработана новая методика определения массовой доли доступного жира в твердообразных продуктах сыроделия;

- представлена общая картина структурных преобразований жировой фазы во время производства сыров и сырных продуктов с заменителями молочного жира на разных стадиях, начиная от сырья до готового продукта;

- электронно-микроскопическими исследованиями показана трансформация жировой и белковой фаз в структуре сыров и сырных продуктов в процессе изготовления и влияние эмульгатора на изменение морфологии оболочек глобул заменителя молочного жира, выражающееся в разрыхлении белковой основы с образованием сквозных радиальных каналов, увеличивающих доступность заключенного внутри жира.

- подтверждена связь между количеством доступного жира в структуре полутвердых сырных продуктов и их органолептическими показателями.

Новизна технических решений подтверждена двумя патентами Российской Федерации № 2527675 и № 2502068.

Практическую значимость работы составляют:

- разработка нового метода определения массовой доли свободного

жира в сырах и сырных продуктах, позволяющего контролировать физико-химическое состояние жировой фазы;

- установленные закономерности влияния технологических параметров производства сырных продуктов на разных стадиях на доступность жира в их структуре, позволяющие направленно регулировать структурное состояние жировой фазы;

- методические рекомендации по производству полутвердых сырных продуктов для практического применения на предприятиях с целью улучшения органолептических показателей с помощью технологических приемов во время изготовления.

На защиту выносятся:

- положение о необходимости увеличения количества доступного жира в структуре полутвердых сырных продуктов для улучшения их органолептических показателей;

- обоснование определения термина «доступный жир», уточняющего понятие термина «свободный жир» применительно к твердообразным продуктам сыроделия;

- методика измерений массовой доли доступного жира в сырах и сырных продуктах;

- новые научные данные о влиянии технологических особенностей производства сыров и сырных продуктов с заменителями молочного жира на структуру жировой фазы и формирование органолептических показателей;

- выявленные особенности построения оболочек жировых глобул заменителя молочного жира в присутствии низкомолекулярного эмульгатора (моно- и диглицеридов жирных кислот) в молочно-растительной дисперсии.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность результатов подтверждается не менее чем трехкратной повторностью экспериментов и хорошей воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных с использованием современных физико-химических методов исследования, применением методов математической обработки полученной

информации.

Основные положения работы доложены и обсуждены на Международной неделе сыроделия и маслоделия (г. Углич, 2014); VIII международной конференции молодых ученых и специалистов «Фундаментальное и практическое исследование по безопасности и качеству пищевых продуктов» (г. Видное, Московская обл., 2014); III Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых и аспирантов в дистанционном режиме «Научное обеспечение инновационных технологий производства и хранения сельскохозяйственной и пищевой продукции» (г. Краснодар, 2016); Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы молочной отрасли» (г. Углич, 2016); Международной научно-практической конференции «Экологические, генетические, биотехнологические проблемы и их решение при производстве и переработке продукции животноводства» (г. Волгоград, 2017); Международной научно-практической конференции «Научно-практические решения и вопросы технического регулирования производства молочной продукции» (г. Углич, 2017); Международной научно-практической конференции «Новые подходы к разработке технологий производства и переработки сельскохозяйственной продукции» (г. Волгоград, 2018); Международной научно-практической конференции молодых ученых и аспирантов «Научное обеспечение инновационных технологий производства и хранения сельскохозяйственной и пищевой продукции» (г. Краснодар, 2018 г.), XII Международной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов «Интенсификация пищевых производств: от идеи к практике» (п. Красково, Московская область, 2018 г.), Научно-практической конференции «Инновационые технологии обработки и хранения сельскохозяйственного сырья и пищевых продуктов» (г. Москва, 2020).

По материалам диссертационной работы опубликованы 25 печатных работ, в том числе 5 в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации, 2 патента.

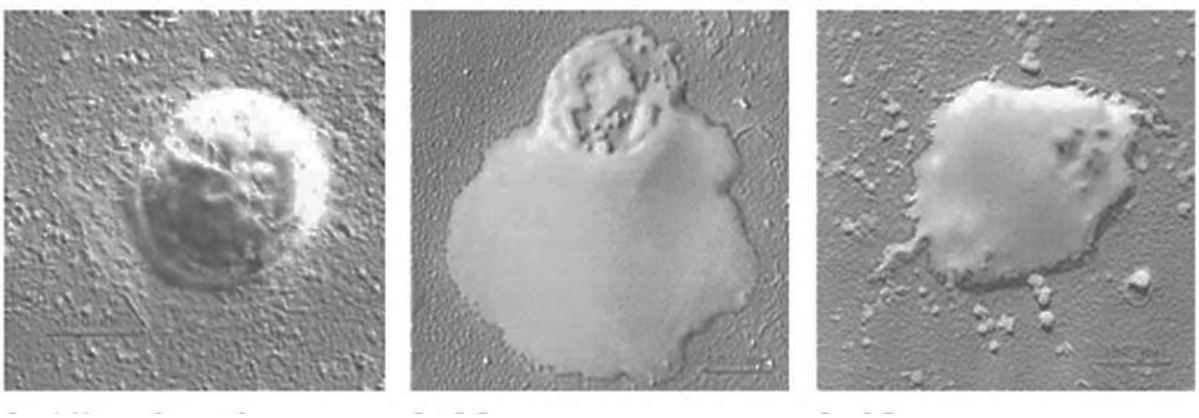
1 Аналитический обзор литературных источников. Жир в молоке, молочных и молокосодержащих продуктах: структурное состояние и влияние на качество

Жир в молоке, молочных и молокосодержащих продуктах является одним из важнейших компонентов состава, обеспечивающих их высокую пищевую ценность и биологическую эффективность. Жир выполняет энергетическую функцию, является источником биологически ценных полиненасыщенных жирных кислот, жирорастворимых витаминов, провитаминов и других соединений, необходимых для нормального функционирования человеческого организма. При производстве продуктов сыроделия жир выполняет важную роль в формировании органолептических показателей, особо влияя на вкус и аромат, подвергаясь липолизу в процессе созревания и хранения продукта [6-11].

В молоке жир находится в виде натуральной эмульсии, структурными элементами которой являются жировые глобулы, заключенные в оболочку сложной структуры и многокомпонентного состава, представляющую собой специфическую биологическую мембрану, образующуюся в секреторных клетках молочной железы. Ее основными компонентами являются белки (25-60 %), фосфолипиды (до 25 %), цереброзиды (около 3 %), холестерол (около 2 %), а также минеральные вещества и минорные органические соединения [9, 12-18]. Оболочки жировых глобул отделяют жир от водной среды и других элементов структуры и выполняют роль стабилизатора жировой эмульсии.

Помимо глобул жира, покрытых оболочкой, в молоке содержится и свободный жир, который образуется вследствие нарушения целостности оболочек, которое может произойти в результате механических воздействий в процессе доения, фильтрации, перемешивания, переливания, во время

транспортировки молока - рисунок 1.1 [10].



Глобула жира в натуральном молоке

Выделение свободного жира вследствие разрушения оболочки глобулы молочного жира

Свободный жир на поверхности глобулы заменителя молочного жира, эмульгированного в обезжиренном молоке

Рисунок 1.1 – Образование свободного жира [10].

Через поврежденные оболочки легкоплавкие фракции жира выходят наружу и становятся доступными для гидролитических ферментов и для веществ, вызывающих его окисление. Поэтому молоко, содержащее большое количество свободного жира, быстрее портится [4, 5].

При переработке молока в молочные продукты под влиянием физических, механических и химических воздействий структура жира существенно изменяется, а оболочки на поверхности жировых глобул повреждаются или полностью исчезают в большинстве молочных продуктов. Так, например, гомогенизация молока вызывает уменьшение размера жировых глобул и изменение состава их оболочек. В отличие от натуральной биологической мембраны оболочки образующихся при гомогенизации мелких жировых глобул состоят из казеиновых мицелл, отдельных субмицелл, сывороточных белков и фрагментов нативной оболочки [17].

Под действием высокой температуры при пастеризации молока происходит денатурация белков, в первую очередь термолабильных сывороточных α-лактоальбумина и β-лактоглобулина, которые осаждаются на поверхности оболочек жировых глобул вследствие образования

дисульфидных связей с белками оболочки, в результате чего она изменяет состав и свойства [18].

При производстве сыров происходят еще более глубокие изменения в структурной организации жира. В сложной белковой матрице сыра он находится в виде: жировых глобул, покрытых оболочкой; конгломератов жировых глобул, покрытых оболочкой; мелких гомогенизированных жировых глобул с диаметром менее 4 мкм, в основном, покрытых казеином; скоплений жировых глобул, а также в виде неглобулярного - свободного жира. Глобулы натурального молочного жира, глобулы жира с оболочкой из казеинов и сывороточных белков и неглобулярный (свободный) жир имеют различный физико-химический состав поверхностных мембран. Из-за этого молочный жир может по-разному взаимодействовать с белковой матрицей. Это в свою очередь может влиять на органолептические, функциональные и пищевые свойства сыра [17].

1.1 Свободный жир в молоке и молочных продуктах

Понятие «свободный жир» в качестве характеристики физико-химического состояния жира впервые было введено в практику молочного дела в 1931 г. [19]. Считается, что его наличие обуславливается, во-первых, недостаточно эффективным эмульгированием жира при синтезе молока в вымени коровы и, во-вторых, нарушением целостности оболочек жировых шариков (в основном, в результате механического и термического воздействия). Петровым А.Н. [19] предложено в первом случае свободный жир идентифицировать как «аутентичный», который с момента образования до завершения технологического процесса и в процессе хранения готового продукта остается в первоначальном незаэмульгированном виде; во втором – как «дестабилизированный».

Проблемы, касающиеся образования свободного жира в молоке и

молочных продуктах, его влияния на качество готовой продукции, идентификации и методов количественного определения, издавна привлекали внимание ученых многих стран.

Финскими исследователями [20] предложена теория образования свободного жира в молоке, основанная на материалах электронно-микроскопических исследований взаимодействия внутренней поверхности оболочки жирового шарика с фракцией высокоплавких триацилглицеридов молочного жира. Ее суть состоит в следующем.

Когда молоко охлаждено, триацилглицериды жира внутри жирового шарика кристаллизуются, начиная от оболочки, слоями, как мономолекулярные сферические «скорлупы». Во время кристаллизации происходит некоторое фракционирование триацилглицеридов, высокоплавкая фракция, кристаллизующаяся первой, плотно фиксируется на внутренней поверхности оболочки, в результате чего оболочка теряет эластичность.

С продолжением кристаллизации низкоплавкие триглицериды концентрируются, образуя сморщенное жидкое ядро жировой глобулы. При этом соотношение между твердой и жидкой фракциями зависит от степени диффузии молекул жидких триацилглицеридов и от степени их кристаллизации. Оба процесса являются функцией температуры.

Дилатометрическими исследованиями установлено, что кристаллизованный жир имеет меньший объем, чем такая же масса жидкого жира. Так как кристаллизация происходит от поверхности жирового шарика внутрь, с понижением температуры жидкие триацилглицериды внутри закристаллизовавшегося жира сжимаются и становятся объектом давления, вызываемого взаимопритяжением между молекулами в кристаллической решетке. Кристаллическая структура нарушается даже при слабом сжатии жидких триацилглицеридов. Жировой шарик становится неустойчивым и остается в таком состоянии длительное время. Это связано с тем, что в начале охлаждения молока первые кристаллические сферические «скорлупы»

высокоплавких триацилглицеридов образуются быстро из-за хорошей теплопроводности плазмы. При дальнейшем охлаждении скорость образования кристаллических сфер снижается, т.к. теплопроводность триацилглицеридов значительно ниже, чем плазмы.

Вышеописанная теория объясняет, почему жир быстро охлажденного молока легко становится свободным в результате механического или температурного воздействия.

Согласно теории финских исследователей [20] свободный жир содержит больше низкомолекулярных и ненасыщенных жирных кислот, чем общий жир. Следовательно, молоко, содержащее свободный жир, более чувствительно к развитию пороков химического происхождения. На практике такое молоко приобретает олеистый вкус в процессе длительного хранения, который возникает вследствие накопления продуктов окисления линолевой и арахидоновой жирных кислот.

Это согласуется с результатами исследований Толстухиной Л.С. [21], которая показала, что дестабилизированный жир молока и сливок всегда характеризовался большей окисленностью, чем весь жир, выделенный из продукта, причем степень окисленности зависела от сезона года – таблица 1.1.

Таблица 1.1 – Окисленность жира молока, полученного в разные сезоны года (по данным Толстухиной Л.С. [21])

Сезон года	Окисленность жира, градусы окисления	
	общего	дестабилизированного
Лето	19,00	41,35
Осень	20,60	27,02
Зима	7,80	10,44
Весна	5,04	18,79

Меньше всего свободного (дестабилизированного) жира было летом и осенью. В зимнем и весеннем молоке содержание дестабилизированного жира повышалось соответственно на 57 и 65 % по сравнению с летним.

Работы [22, 23] посвящены исследованиям состояния свободного жира в молоке и установлению связи его количества с происходящими процессами

липолиза. В них даны первые рекомендации по снижению негативного влияния свободного жира на качество молока.

Традиционно термин «свободный жир» ассоциируется со снижением качества и хранимоспособности сухого цельного молока, в котором большое количество свободного жира приводит к появлению при хранении прогорклого вкуса. Поэтому производители стараются уменьшить его содержание в готовом продукте. Считается, что при общем содержании жира в сухом продукте менее 26 %, содержание в нем свободного жира низкое (меньше 10 % относительно общего содержания жира), при увеличении массовой доли жира выше 26 % содержание свободного жира резко увеличивается [24].

Харитоновым В.Д., Петровой Л.В. и Петровой С.В. [25] установлено, что на качество сухого цельного молока оказывает влияние только та доля свободного жира, которая находится на поверхности частиц, т.к. окисленность свободного поверхностного жира в 5-8 раз больше по сравнению с окисленностью всего жира сухого цельного молока. Увеличение содержания свободного поверхностного жира на 50 % способствует повышению окисленности всего жира продукта на 20 %.

Следует отметить, что стремление снизить содержание свободного жира в сухом молоке не всегда оправдано. Так, например, в технологических процессах производства кондитерских изделий, где используется сухое молоко, высокое содержание свободного жира (до 80 %) снижает вязкость промежуточного продукта, что уменьшает энергетические затраты на производство и способствует получению однородной текстуры готового продукта [26, 27].

Таким образом, наличие или отсутствие свободного жира, его количество в молочных продуктах однозначно нельзя рассматривать как негативный признак. Свободный жир может влиять как отрицательно, так и положительно на технологические процессы и свойства готового продукта.

Очевидно, что количество свободного жира в молоке зависит от

индивидуальных особенностей животных, от которых это молоко получено. Это - генетические особенности животного, условия его содержания и кормления, стадии лактации. Указанные факторы влияют на аутентичный свободный жир (по терминологии Петрова А.Н. [19]).

По сведениям Толстухиной Л.С. [21] в свежем молоке, поступавшем на молокоперерабатывающие предприятия РСФСР в 1970-х годах, содержалось от 0,34 до 0,79 г/кг (от 0,03 до 0,08 %) дестабилизированного жира. При дальнейшей переработке молока в молочные продукты под воздействием различных факторов изменяется и количество свободного – дестабилизированного жира. Так, например, было установлено, что сепарирование молока в 4 раза повышает количество дестабилизированного жира, который распределяется между обезжиренным молоком и сливками в соотношении 1:200 [21].

Исследователи из Новой Зеландии [28] изучали выделение свободного жира из цельного молока при воздействии на него низких температур при охлаждении. Образцы сборного молока имели температуру 15-20 °С, 1/3 часть молока медленно (в течение 30 мин) охлаждали до 15 °С, другую часть – быстро (за 1,1 с) охлаждали до 7,5 °С, остальное молоко медленно (за 1 ч) охлаждали до 7,5 °С. Образцы молока затем подвергали аэрации в течение 3,5 ч в термостате с температурным градиентом и колебанием 30 раз в 1 мин. Результаты были следующими.

Независимо от предварительного температурного воздействия на молоко было отмечено отчетливое повышение количества свободного жира уже при температуре 15-20 °С, а максимальное количество – при 25-35 °С. Режимы охлаждения молока не влияли на выделение свободного жира, однако большое значение имело перемешивание молока во время хранения. Так, максимальное количество свободного жира после аэрации молока, которое хранили с перемешиванием в течение 2 дней при температурах 15 и 7,5 °С (медленное охлаждение) и 7,5 °С (быстрое охлаждение), составляло соответственно 78, 66 и 80 %. Когда молоко хранили без перемешивания, максимальное содержание

свободного жира составляло соответственно 56, 59 и 63 %.

Авторы считают, что появление свободного жира из молока и сливок связано с аэрацией, которая наиболее интенсивно проходит при температурах 20-40 °С. Влияние перемешивания молока при хранении на образование свободного жира неодинаково и зависит от характера охлаждения, поэтому молоко при хранении рекомендуется как можно меньше перемешивать.

В. Вайткусом (Литва) было исследовано влияние механической обработки молока при разных температурах, а также гомогенизации на количество свободного жира [29]. Молоко подвергалось обработке на лабораторном встряхивателе в течение 10 мин при температурах 5, 25 и 45°С. Потом в нем определялось количество свободного жира, распределение фосфатидов между отстоявшимися сливками и плазмой молока, а также рассматривалась поверхность молока и сливок с целью оценки стабильности жировой фазы по методу Кинга.

Результаты проведенных исследований показали, что при механическом встряхивании молока увеличивается количество свободного жира, средний диаметр жировых шариков (за исключением встряхивания при температуре 45 °С), количество гидрофобизированных[2] жировых шариков, а также уменьшается количество фосфатидов, адсорбированных на поверхности жировых шариков.

Наибольшие изменения наблюдались, если встряхивание проводилось при 25 °С. В зависимости от температуры изменялся средний диаметр жировых шариков: при 5 °С он увеличивался (преобладала коалесценция), при 45 °С – уменьшался (преобладало диспергирование).

Повышение давления и температуры при гомогенизации способствовало уменьшению количества свободного жира в цельном молоке. В гомогенизированном молоке и сливках количество гидрофобизированных жировых шариков было больше, а их средний диаметр – меньше, чем в

[2] Жировые шарики, на оболочках которых снаружи присутствовал свободный жир

негомогенизированных.

В работе Вайткуса В. и Зиберкайте Р. [30] приведены результаты исследования влияния некоторых эмульгаторов на стабильность молочных эмульсий, характеризующуюся количеством свободного жира. Эмульсии (15 % жира) готовили из промытого молочного жира и обезжиренного молока с использованием эмульгаторов: Т-2, представляющего собой смесь эфиров полиглицерина и стеариновой кислоты (неионогенный эмульгатор); фосфатидов (амфолиты); казеинат натрия (белковый эмульгатор).

Установлено, что эмульгатор Т-2 снижает стабильность эмульсии и увеличивает в ней количество свободного жира. Это объясняется адсорбцией эмульгатора на поверхности жировых шариков и вытеснением белков с его поверхности. Образующаяся оболочка из эмульгатора значительно слабее оболочки из белков молока. Существенного влияния фосфатидов на количество свободного жира отмечено не было. А добавление казеината натрия к обезжиренному молоку перед эмульгированием сильно снижает количество свободного жира в эмульсии.

Многочисленные научно-исследовательские работы посвящены исследованиям свободного жира в цельном сухом молоке, полученном различными методами, и выявлению влияния его количества на качество и хранимоспособность продукта [31 - 34].

Наиболее полно и системно исследования влияния различных факторов на состояние свободного жира в сухом молоке были приведены в серии статей и диссертационной работе Buma T. J. [35-44]. Ему принадлежит разделение общего понятия «свободный жир» на отдельные категории в зависимости от состояния и месторасположения в структуре. Основываясь на том, что термин «свободный жир» фактически означает извлекаемый жир (т.к. большинство методов определения его количества предусматривают извлечение жира из молочного продукта) Buma T.J. в своих работах предложил физическую модель, разделяя извлекаемый жир на четыре формы:

- свободный жир на поверхности частиц;

- свободный жир в поверхностном слое продукта;

- свободный жир, находящийся в капиллярах продукта, который может быть извлечен растворителями через капиллярные поры или трещины;

- заглубленный жир, состоящий из жировых глобул, находящихся глубоко в продукте, которые могут быть извлечены растворителями через отверстия, оставленные растворенными жировыми глобулами во внешнем слое или близко к широким капиллярам в продукте (по терминологии автора - «жир второго эшелона»).

Очевидно, что в продукте также существует жир, не извлекаемый растворителями. Это жир, находящийся внутри жировых глобул с неповрежденной плотной оболочкой. Кроме того, капли молочного жира, не имеющие оболочек, могут быть заключены внутри плотной белковой матрицы продукта так, что остаются недоступными растворителям.

Такое состояние жира, по-видимому, характерно для продуктов сыроделия, имеющих плотную структуру, образованную в результате сложного взаимодействия белковой, жировой и водной фаз.

Исследованиям состояния жировой фазы продуктов сыроделия с акцентом на свободный жир посвящены единичные работы зарубежных исследователей. Так, в обзоре [45] рассмотрены различные методы исследования структуры сыров, в том числе структуры жировых глобул. Показано, что выбор и использование метода исследований существенно влияет на получаемые результаты и поэтому исследования необходимо проводить параллельно несколькими методами.

В работе [46] приведены результаты выработки экспериментального сухого сыра в виде порошка, в котором было отмечено высокое содержание свободного жира, еще более увеличившееся после трех месяцев хранения. Показано, что высокое содержание свободного жира может ограничить срок годности сухого сыра.

Работа [47] посвящена исследованиям влияния свободного жира на

органолептические показатели сыра «Чеддер», в результате которых было установлено, что свободный жир практически не влияет на консистенцию, но влияет на аромат сыра.

Влияние гомогенизации молока на состояние молочного жира в сыре «Моцарелла» рассмотрено в исследовании [48]. Определено, что жир в структуре этого сыра существует в двух формах: в виде мелких высокоэмульгированных глобул, находящихся внутри плотной белковой матрицы, и в виде более крупных, свободных капель жира, находящихся в пределах фазы сыворотки. Гомогенизация привела к увеличению вязкости сыра, связанному с тем, что мелкие высокоэмульгированные глобулы жира, полученные в результате гомогенизации, способствуют укреплению белковой структурной матрицы сыра, встраиваясь в нее.

Исследованию состояния жировой фазы сырных продуктов, содержащей растительные жиры, посвящена работа [49]. В ней показано, что сырные продукты с растительными жирами обладают менее выраженными вкусом и ароматом по сравнению с сырами. Для достижения в сырных продуктах вкуса и аромата, близкого к натуральным сырам рекомендуется использование специальных ферментов - липаз, расщепляющих жир до жирных кислот, а также применение дезодорирования.

Использование липаз для гидролиза жира представляется перспективным направлением при производстве продуктов сыроделия. Их применение направлено на улучшение вкуса и ускорение созревания сыров и сырных продуктов. В сыроделии европейских стран, США уже более полувека используются натуральные препараты липаз, выделенные из желез разных животных. Российскими учеными в последнее десятилетие также получены положительные результаты при совместном использовании молокосвертывающего препарата, содержащего пепсин и прегастральную липазу теленка. При совместном действии пепсина и липазы в сырах активизируются ферментативные процессы, как протеолитические, так и липолитические. В результате ускоряется процесс созревания и улучшаются

органолептические показатели сыров [6, 7, 50-54].

Очевидно, что указанный прием биохимического воздействия на жир и белок более целесообразно применять при производстве сырных продуктов, которые в отличие от сыров обладают менее выраженным сырным вкусом и запахом. При этом важно, чтобы жир был доступен для липаз.

Анализ приведенных выше научно-исследовательских работ отечественных и зарубежных ученых показывает, что содержание свободного жира в молоке зависит от многих факторов. Несомненным является и то, что присутствие свободного жира влияет на качество, в частности, на органолептические показатели и хранимоспособность молока и молочных продуктов, а доступность жира в структуре сыров и сырных продуктов является обязательным условием для эффективного действия липолитических ферментов.

До настоящего времени остается открытым вопрос об оптимальном количестве доступного жира в структуре продуктов сыроделия. Таких исследований не проводилось ни у нас в стране, ни за рубежом, прежде всего, из-за отсутствия общепринятого и эффективного метода определения количества свободного жира в твердообразных молочных продуктах.

1.2 Методы определения содержания свободного жира в молоке и молочных продуктах

Разработкой методов определения свободного жира в молоке и молочных продуктах в разные годы занимались многие исследователи, используя при этом разные подходы.

Методы определения свободного жира могут быть качественными и количественными. С помощью качественных методов делают вывод о присутствии свободного жира в продукте, не беря во внимание его количество. С помощью количественных методов определяют количество

свободного жира, как правило, после выделения его из продукта.

Определение количества выделенного свободного жира можно проводить прямыми и косвенными методами [55]. Прямые методы (гравиметрические) являются наиболее точными, т.к. с их помощью напрямую измеряется масса предварительно выделенного из продукта свободного жира. С помощью косвенных методов массовая доля свободного жира определяется не напрямую, а в зависимости от его физических или химических свойств.

Одним из наиболее известных качественных методов определения свободного жира является метод Кинга, основанный на теории, в соответствии с которой свободный жир, выделяясь из жировых шариков, покрывает их поверхность, вследствие чего она становится гидрофобной. Жировые шарики с гидрофобной поверхностью проходят через слой молока и выделяются на его поверхности. Рассматривая поверхность молока с помощью микроскопа в отраженном свете, можно определить количество гидрофобизированных жировых шариков и тем самым условно оценить количество свободного жира. Первым отечественным ученым, применившим метод Кинга в своих исследованиях, был Вайткус В.В. (СССР - Литва), который использовал этот метод для оценки стабильности жировой фазы молока [29, 30].

Кроме указанного качественного метода литовские исследователи под руководством Вайткуса В.В. использовали количественный метод определения свободного жира, модифицировав метод Lagoni H., Peters K. [56]. Метод предусматривает экстрагирование из молока свободного жира растворителями (этиловый и петролейный эфиры) с последующей отгонкой растворителей и взвешиванием остатка.

По методу Аристовой В.П., Серебренниковой В.А., Радаевой И.А. [57-59] определение количества свободного жира в пастеризованном и восстановленном молоке, сливках, сметане, а также восстановленных детских продуктах и ЗЦМ предусматривает его выделение из указанных

продуктов путем адсорбции на силикагеле, элюировании органическим растворителем с последующим измерением массы после отгонки растворителя. Содержание дестабилизированного жира в жировой фазе продукта по этому методу вычисляют по формуле:

$$F_{ж} = \frac{F_1 \times 100}{F}, \quad (1)$$

где: $F_ж$ – массовая доля дестабилизированного жира, %;

F_1 – количество дестабилизированного жира в пробе продукта, г;

F – общее содержание жира в пробе продукте, г.

Сущность другого метода определения свободного (дестабилизированного) жира в молоке, описанного Шидловской В.П. [60], состоит в определении объема расплавленного жира, окрашенного красителем «Судан III», выделившегося в жиромере при центрифугировании.

Оба описанных выше метода [57-60] в 2012 г. были включены в национальный стандарт Российской Федерации [61], который с 01.01.2014 г. введен в действие на территории РФ. Методы определения свободного (дестабилизированного) жира, представленные в этом ГОСТ, распространяются на молоко, сливки, сметану, сгущенное молоко и сухое молоко, которое предварительно восстанавливают водой.

Способ определения свободного жира в эмульсиях [62], аналогичный описанному Шидловской В.П. [60], предусматривает использование жирорастворимого красителя Red O, растворенного в кукурузном масле, стабилизированном добавлением 2%-ного изолята молочной сыворотки, казеината натрия, полиоксисорбитанлаурата и др. поверхностно-активных веществ. После добавления красителя исследуемую эмульсию разбавляют с целью лучшего считывания результата при определении количества присутствующих незаэмульгированных жиров.

Петровым А.Н. и др. [19, 63, 64] разработаны методы определения свободного жира в молоке, сгущенном молоке и жидких молокосодержащих продуктах с эмульгированными животными и растительными жирами с

использованием жиромеров. Методы основаны на центробежном выделении свободного жира из продуктов после осаждения белков концентрированной щелочью (в случае молока и молочных продуктов) [63] или хлоридом кальция (в случае жидких молокосодержащих продуктов) [64].

Известны результаты определения количества свободного жира в разрушенных кислотных сгустках и в сыворотке, выделенной из них [65]. В исследованиях использовался метод Вайткуса В.В. [29], с помощью которого установлено, что в разрушенном кислотном сгустке и выделившейся из него сыворотке 70-80 % жира находится в свободном состоянии. Причем между количеством свободного жира в разрушенных сгустках и переходом жира в сыворотку существует прямая зависимость.

Наряду с поиском методов определения свободного жира в жидкообразных молочных продуктах, особый интерес был проявлен исследователями в отношении сухих молочных продуктов (сухого цельного молока, сухих сливок), т.к. их способность к хранению фактически зависит только от состояния жировой фазы [31-44].

Применительно к сухому молоку и сухим сливкам известен метод Бойко Н. и Фавстовой В. [66], который не требует предварительного восстановления сухих продуктов. В соответствии с ним свободный жир из сухих продуктов выделяют растворителем (бензин, или этиловый эфир, или петролейный эфир, или четыреххлористый углерод) и после фильтрации раствора растворитель отгоняют на песочной бане. Количество свободного жира F в процентах на 100 г сухого молока вычисляют по формуле:

$$F = \frac{100\,g}{4} = 25g, \qquad (2)$$

где g – количество свободного жира, найденное при взвешивании, г.

Количество свободного жира (F_1) в процентах от содержания жира в сухом молоке (G) находят по формуле:

$$F_1 = \frac{100\,g}{G}. \qquad (3)$$

Методы исследования свободного жира в сухом цельном молоке описаны в обзорной статье Vignolles M.-L. и др. [67]. В ней указывается, что до сих пор разработка и обоснование методов определения свободного жира носят, преимущественно, эмпирический характер. В обзоре в качестве важной задачи обозначена необходимость оценки физических свойств свободного жира, которые могли бы использоваться в качестве его идентификационных характеристик.

Такой подход отражен в работе [68], где рассматривается рефрактометрический метод определения свободного жира в сухом цельном молоке распылительной сушки. В соответствии с ним сухое молоко смешивают с ксиламоном, фильтруют, после чего несколько капель фильтрата наносят на призму рефрактометра. По показателю преломления определяют процент свободного жира, используя кривую зависимости показателя преломления от процентного содержания чистого молочного жира в ксиламоне.

Как и в случае жидких молочных продуктов при анализе сухого молока наибольшее распространение получили экстракционные методы определения свободного жира.

В статье обзорного характера [69] рассматриваются несколько способов экстракции свободного жира из сухого цельного молока. В зависимости от растворителя экстракция может продолжаться от 1 мин до 24 ч. На количество выделенного жира влияют время, температура экстракции, количество сухого молока, технология его получения, условия хранения.

В публикации [70] изложены результаты сравнительной оценки экстрагирования свободного жира из сухого цельного молока петролейным эфиром, этиловым эфиром, гексаном, тетрахлорметаном, а также путем выделения свободного жира центрифугированием. Установлено, что из всех исследованных методов наиболее точные результаты получаются при экстрагировании свободного жира петролейным эфиром.

В связи с этим следует согласиться с мнением Kopecky A. [71], который считает, что при определении свободного жира в сухом молоке следует указывать применяемый метод, т.к. результаты, получаемые разными методами, имеют значительные расхождения.

В отличие от жидких молочных продуктов, из которых свободный жир может быть выделен относительно легко, в сухих молочных продуктах и, тем более, в твердообразных продуктах со связной структурой какая-то часть свободного жира может находиться в замкнутых областях белковой матрицы. И, несмотря на то, что такой жир не имеет защитных оболочек, он не может рассматриваться как свободный. В данном случае, на наш взгляд, целесообразнее использовать термин «доступный жир», предложенный голландскими учеными, которые исследовали свободный жир в сухом цельном молоке [40-43].

Под термином «доступный жир» следует понимать жир, доступный для гидролитических ферментов, для окислителей и, наконец, для растворителей, с помощью которых он может быть извлечен из структуры продукта. При этом важно, чтобы не была нарушена структура твердообразного продукта, т.к это неизбежно приведет не только к высвобождению заблокированного в ней свободного жира, но и к разрушению оболочек заэмульгированного жира, что не позволит дифференцировать свободный жир от общего содержания жира и исказит подлинную картину состояния жировой фазы.

Это очень сложная методическая задача. Проведенный нами поиск литературных источников с упоминанием или описанием методов определения свободного (доступного) жира в структуре полутвердых и твердых сыров не дал положительных результатов. Отдельные публикации касаются таких объектов исследования, как плавленые сыры и творог.

Так, Захаровой Н.П. [72] была проведена работа по модификации методики Вайткуса В.В. [29, 30], использованной им для определения свободного жира в молоке и эмульсиях растительных жиров, применительно к плавленым сырам. Модификация касалась подготовки проб. В соответствии

с ней для выделения свободного жира из структуры плавленого сыра к пробе продукта на первом этапе постадийно добавляли раствор соли-плавителя при температуре 45 °С и осторожно перемешивали до образования однородной массы, избегая сильного механического воздействия. Затем пробу термостатировали при 45 °С 50 мин. Экстрагирование свободного жира проводили смесью серного и петролейного эфиров в соотношении 1:1 с последующей отгонкой эфиров на песчаной бане. Количество свободного жира определяли взвешиванием после просушивания колб в сушильном шкафу до достижения постоянной массы.

При разработке этого метода использование соли-плавителя с целью более полного выделения свободного жира из структуры плавленого сыра обосновывалось тем, что соль-плавитель, пептизируя белок, будет разрушать белковую матрицу продукта, освобождая свободный жир. Однако, как показали дальнейшие исследования [73, 74], действие соли-плавителя не так однозначно. Она действует не только на белковую матрицу структуры, но и на белковые оболочки жировых шариков, разрушая их. Кроме того, процесс декальцинирования белка приводит к тому, что образующиеся диспергированные частицы белкового каркаса становятся эмульгаторами для свободного жира, образуя новые защитные оболочки.

Таким образом, действие соли-плавителя вызывает как разрушение, так и образование новых белковых оболочек жировых шариков. Очевидно, что это может стать причиной необъективной оценки количества свободного жира в плавленом сыре.

Известен способ определения свободного жира в твороге по методу Стейна и Патона в модификации Н.Г. Алексеева [75]. В соответствии с ним в три молочных жиромера отвешивают по 2 г творога, доливают воду так, чтобы уровень жидкости находился немного выше шейки жиромера. Жиромеры помещают в водяную баню с температурой 40–45 °С. После 15 мин выдержки при периодическом встряхивании уровень жидкости доводят водой до средних делений шкалы, закрывают пробкой и

центрифугируют в течение 5 мин при частоте вращения 23,8 $с^{-1}$ (1420 об/мин). После центрифугирования содержимое жиромеров не перемешивают. Жиромеры помещают в холодильник пробкой вниз для отверждения выделившегося при центрифугировании столбика жира. Затем из жиромеров удаляют воду и творог, тщательно промывают их холодной водой от остатков творога, не нарушая затвердевший столбик жира.

Затем в жиромеры наливают по 10 $см^3$ серной кислоты (плотность 1,530 $см^3$) и воду в небольшом количестве. Содержимое жиромеров перемешивают и центрифугируют в течение 5 мин. После чего выдерживают в водяной бане при температуре 65 °С и отсчитывают по шкале массовую долю дестабилизированного жира, умножая показатели жиромера на 5,5.

За окончательный результат берут средние данные по трем жиромерам. Количество дестабилизированного жира определяют по формуле:

$$Д_Ж = \frac{100 \times Ж_Д}{Ж_{ТВ}}, \quad (4)$$

где $Д_Ж$ – количество дестабилизированного жира в твороге, %;

$Ж_Д$ – массовая доля дестабилизированного жира в твороге, %;

$Ж_{ТВ}$ – массовая доля жира в твороге, %.

Другой метод [60] основан на отделении центрифугированием свободного жира с последующим измерением его объема. В соответствии с ним в центрифужную градуированную пробирку на 25 $см^3$ вносят 5 г творога, отмеривают пипеткой 10 $см^3$ воды, перемешивают. Затем в смесь отмеривают пипеткой 0,2 $см^3$ 0,14 % раствора Судана, стараясь внести его в середину массы творога. Содержимое пробирки размешивают до полного распределения раствора Судана по всей массе творога. После этого в пробирку отмеривают пипеткой 1 $см^3$ 1,5 % спиртового раствора метиленового голубого, тщательно размешивая (не растирая), доливают водой до метки 20 $см^3$ и осторожно перемешивают. Пробирку помещают на водяную баню, нагретую до температуры 50 °С, и выдерживают 10 минут. Пробирку центрифугируют в течение 20 минут, после чего измеряют объем слоя

свободного жира, окрасившегося в красный цвет, с точностью до 0,1 $см^3$.

Описанные методы определения свободного жира в твороге, по-видимому, могут быть использованы и для других молочных продуктов с подобной консистенцией. Применительно к сырам, очевидно, можно ожидать положительные результаты только для мягких сыров со структурой, подобной творогу, которая при перемешивании с водой диспергируется и дает кашицеобразную консистенцию. Для полутвердых и твердых сыров этот метод неприемлем.

Таким образом, анализ состояния проблемы количественного определения содержания свободного жира в молоке и молочных продуктах показал отсутствие ее решения для твердообразных продуктов сыроделия. Вместе с тем исследования структурного состояния жировой фазы таких продуктов являются весьма актуальными в связи с расширением производства сырных продуктов, в состав которых входят заменители молочного жира растительной природы. Этот компонент вводится в структуру продукта на первой стадии их производства в виде эмульсии, а далее - не известно, какие изменения жировая эмульсия претерпевает во время изготовления сырных продуктов, насколько доступен жир в их структуре для биохимических преобразований, происходящих во время созревания и необходимых для формирования органолептических показателей.

Проведение таких исследований невозможно без метода, позволяющего объективно оценить массовую долю доступного жира в структуре твердообразных продуктов сыроделия.

1.3 Физико-химические аспекты эмульгирования жира при производстве молочных и молокосодержащих продуктов

Сырьем для производства молочных продуктов является молоко, содержащее мелкодисперсную эмульсию жира, образующуюся в вымени коровы благодаря природным поверхностно-активным веществам, формирующим в процессе синтеза молока оболочки жировых шариков. По аналогии с натуральным молоком в смесях, предназначенных для производства сырных продуктов, заменители молочного жира (ЗМЖ) также должны находиться в диспергированном состоянии, что предполагает их предварительное эмульгирование перед составлением смеси, нормализованной по жиру.

Как правило, эмульгирование ЗМЖ проводят в обезжиренном молоке, а также с использованием сухого обезжиренного молока, специально вносимого в смесь в небольших количествах [76-78]. В данном случае в роли эмульгаторов жира выступают белки молока.

Помимо обезжиренного молока эмульгирование ЗМЖ можно проводить в молочной сыворотке и пахте. Но белки молочной сыворотки обладают меньшей эмульгирующей способностью по сравнению с белками обезжиренного молока и пахты [79-81]. Наилучшей средой для изготовления эмульсий является пахта [81-83]. Ее эмульгирующее действие обусловлено кооперативным влияние на образование оболочек жировых глобул сывороточных белков, казеинов и оболочечных белков молочных жировых глобул. Однако изоляты белков оболочек молочных жировых глобул являются плохими эмульгаторами. По-видимому, это является следствием термической обработки сливок при производстве масла, в результате которой происходит взаимодействие β-лактоглобулина с белками оболочек жировых глобул, отрицательно влияющее на проявление их эмульгирующих свойств [84].

Несмотря на лучшие эмульгирующие свойства пахты ее

использование для эмульгирования ЗМЖ нежелательно, т.к. при последующем использовании такой эмульсии при производстве сырных продуктов получается дряблый сычужный сгусток, что неприемлемо.

Если для эмульгирования ЗМЖ не использовать побочные продукты производства молочных продуктов (обезжиренное молоко, молочную сыворотку, пахту), содержащие белки молока, то, как установили Печеник Н.В. и Терещук Л.В. [85], для прямых эмульсий (масло/вода) наилучшей эмульгирующей способностью обладает смесь фосфолипидов с моноглицеридами в соотношении 1:1. Но такая практика в промышленности не применяется. В основном, эмульгирование ЗМЖ проводят в обезжиренном молоке.

Интересен опыт использования эмульсий типа вода/масло/вода для приготовления низкожирного сырного продукта из обезжиренного молока [86, 87]. Получение таких эмульсий двухстадийно. На первой стадии готовят эмульсию вода/масло. Для этого воду, содержащую геллановую камедь и моно- и диглицериды янтарной кислоты, добавляли по каплям в масляную фазу (масло канолы с добавленным в него гидрофобным эмульгатором - сложные эфиры полиглицерина и полирицинолеат жирных кислот), гомогенизируя при 5800 об/мин в течение 5 мин. На второй стадии первичную эмульсию вода/масло повторно эмульгировали при 5200 об/мин в течение 10 минут в водном растворе биополимера (варианты – гуммиарабик, карбоксиметилцеллюлоза, амидированный низкометоксильный пектин).

Морфология эмульсий вода/масло/вода значительно отличается от морфологии эмульсий масло/вода тем, что они имеют очень маленькие внутренние капли воды, заключенные в гораздо более крупные капли масла. На размер и распределение капель вода/масло/вода сильно влияет используемый эмульгатор и стабилизатор водной фазы [86, 87].

В отечественном сыроделии в настоящее время практически все заменители молочного жира, предназначенные для производства сырных продуктов, содержат в своем составе моно- и диглицериды жирных кислот,

специально добавленные с целью облегчения процесса эмульгирования, получения устойчивой эмульсии и повышения качества готовых продуктов. При эмульгировании таких ЗМЖ в обезжиренном молоке создается прецедент одновременного присутствия высокомолекулярного (белки молока) и низкомолекулярного (моноглицериды) эмульгатора, которые могут взаимодействовать между собой [88]. В связи с этим на данный момент вопросы о целесообразности использования эмульгаторов в составе ЗМЖ пока остаются открытыми, т.к. отсутствует теоретическое обоснование функциональной роли эмульгаторов в структурообразовании и формировании показателей качества сырных продуктов,.

Для понимания сути проблемы рассмотрим функциональные свойства и механизм действия моно- и диглицеридов жирных кислот и белков молока при эмульгировании ЗМЖ в обезжиренном молоке.

1.3.1 Функциональные свойства и механизм действия моно- и диглицеридов жирных кислот и белков молока при эмульгировании заменителей молочного жира в обезжиренном молоке

Моно- и диглицериды жирных кислот (Е 471) относятся к низкомолекулярным неионогенным эмульгаторам, широко используемым при производстве различных пищевых продуктов. Их доля в общем использовании эмульгаторов в пищевой промышленности составляет около 60 % [89].

Функция моно- и диглицеридов жирных кислот как эмульгатора сформулирована в следующем определении: «Эмульгатор – пищевая добавка, предназначенная для создания и/или сохранения однородной смеси двух или более несмешивающихся фаз в пищевом продукте» [90, 91].

Более точное определение функции эмульгатора представлено, на наш взгляд, в Регламенте ЕС 1333/2008 о пищевых добавках [92], в соответствии с

которым эмульгаторы рассматриваются как вещества, применение которых делает возможным формировать или поддерживать однородную смесь двух или более несмешиваемых фаз, таких как масло и вода, в продуктах питания.

Следует отметить, что наряду со своей основной функцией (образование и стабилизация эмульсий) эмульгаторы выполняют и другие задачи, в частности, улучшают гидратирование растворимых в воде сухих продуктов и повышают влагоудерживающую способность продуктов.

Действие моно- и диглицеридов жирных кислот как эмульгаторов обусловлено особенностями строения их молекул, которые дифильны и состоят из двух частей: гидрофильной (полярной) и липофильной (неполярной). Гидрофильные и липофильные группы атомов сконцентрированы на двух противоположных концах молекулы и удалены друг от друга. Благодаря этому моно- и диглицериды жирных кислот обладают поверхностной активностью и способны самопроизвольно адсорбироваться на границе раздела жира и воды, понижая поверхностное натяжение, вызванное нескомпенсированностью межмолекулярного взаимодействия граничащих фаз [88, 89, 93].

Наряду с понижением поверхностного натяжения и с приданием частицам эмульсии электрических зарядов, одинаковых по знаку, эмульгаторы могут стабилизировать эмульсию также и тем, что образуют на поверхности раздела компактную пленку, обладающую некоторой механической прочностью. Такие пленки защищают частицы эмульсии от взаимного слияния (коалесценции) при возможных столкновениях. И этот фактор может быть более значимым, чем действие одноименных электрических зарядов [88].

Как уже отмечалось, при производстве сырных продуктов эмульгирование ЗМЖ, как правило, проводят в обезжиренном молоке, белки которого участвуют в образовании эмульсии. Поверхностная активность белков обусловлена наличием в их молекулах липофильных аминокислот, таких как фенилаланин, лейцин, изолейцин. При эмульгировании ЗМЖ белки

располагаются так, что липофильные группы проникают в жировые капли, а гидрофильные части молекулы распределяются в водной фазе. Молекулы белка могут адсорбироваться на каплях жира несколькими гидрофобными участками одной и той же молекулы [93]. Белки в этой конфигурации могут образовывать петлевую структуру, которая создает стерическое препятствие для коалесценции. Поскольку белки молока являются заряженными частицами, они могут также стабилизировать жировую эмульсию вследствие отталкивания одинаково заряженных частиц [88].

Очевидно, что белки молока, имеющие глобулярную конформацию, для того чтобы в полной мере проявить эмульгирующие свойства, должны быть денатурированы. В этом случае липофильные группы молекул белка, ранее спрятанные внутри глобулы, при ее развертывании выходят наружу и проникают в жировую фазу, а гидрофильные части белковой молекулы распределяются в водной фазе [83, 88]. В результате гибкие развернутые белковые молекулы покрывают поверхность капельки жира, располагаясь на границе раздела водной и жировой фаз.

Исследованиями И. Дж. Кэмпбэл и Б.М.С. Пелан [94] показано, что наиболее стабильная эмульсия получается при использовании сухого обезжиренного молока, наименее стабильная – при применении сывороточных белков. Однако очень устойчивую эмульсию можно приготовить и с сывороточными белками, если после образования эмульсии их денатурировать путем пастеризации.

Если в жире содержатся поверхностно-активные липиды, такие как моноглицериды, которые адсорбируются быстрее, чем белки, то это может создать энергетический барьер против адсорбции белка и тем самым повлиять на количество адсорбированного белка [93], а также на его десорбцию [95]. Но, поскольку количественное соотношение «эмульгатор : белок» низкое, полной десорбции белков не происходит [96].

Кроме того, как известно, во многих эмульсиях, содержащих белки и низкомолекулярные эмульгаторы, на поверхности раздела фаз происходит

взаимодействие между ними с образованием комплексов [88]. Образование петлевых белковых структур, а также возможное образование комплексов между белками и эмульгатором приводит к утолщению адсорбированного на поверхности раздела слоя [97].

Таким образом, в силу особенностей молекулярного строения поверхностная активность белков обычно меньше, чем у типичных эмульгаторов, к которым относятся моно- и диглицериды жирных кислот. Поэтому они могут оказывать как синергетическое воздействие, так и негативно влиять на функциональность внесенных низкомолекулярных эмульгаторов во время изготовления или в уже в готовом продукте [83]. С другой стороны, более высокая, чем у белков, активность моно- и диглицеридов может стать причиной проявления ими свойства деэмульгатора – вещества, разрушающего оболочки глобул жира вследствие вытеснения белковых молекул с их поверхности.

Эффект деэмульгирования эмульсии молочного жира в обезжиренном молоке и увеличения в ней в связи с этим количества свободного жира при использовании неионогенного эмульгатора (смесь эфиров полиглицерина и стеариновой кислоты) наблюдали Вайткус В. и Зиберкайте Р. [81]. Это также объяснялось авторами адсорбцией эмульгатора на поверхности жировых шариков и вытеснением белков с его поверхности. Образующаяся оболочка из эмульгатора была значительно слабее оболочки из белков молока. Было отмечено также, что добавление казеината натрия к обезжиренному молоку перед эмульгированием сильно снижает количество свободного жира в эмульсии, а при добавлении фосфатидов существенного влияния на количество свободного жира не наблюдалось.

Исходя из вышеизложенного, следует констатировать, что при производстве сырных продуктов эмульгирование в обезжиренном молоке ЗМЖ, содержащих в своем составе моно- и диглицериды жирных кислот, предполагает сложный механизм образования эмульсии, связанный с конкурирующей адсорбцией различных по природе эмульгаторов (белков и

моноглицеридов) на поверхности раздела фаз, а функциональность моноглицеридов жирных кислот как эмульгатора не будет столь однозначной в присутствии других поверхностно-активные веществ, таких как белки.

1.3.2 Использование моно- и диглицеридов жирных кислот в молочной промышленности

В молочной промышленности моно- и диглицериды жирных кислот издавна используются в технологии изготовления мороженого [98, 99]. Применительно к этому продукту их функциональная роль и физико-химическая сущность действия наиболее ясны и теоретически обоснованы. Хорошие органолептические показатели (консистенция и «сливочность») мороженого связаны с дестабилизацией в нем эмульсии жира, которую повышают моноглицериды, и образованием в результате этого свободного жира, который путем агломерирования и частичной кристаллизации создает непрерывную «сетчатую» трехмерную структуру, придающую прочность и сопротивляемость таянию мороженого [99-101]. При этом роль эмульгаторов проявляется в том, что они способствуют десорбции белка с поверхности жировых капель, как благодаря их более высокой относительной поверхностной активности, так и возможному образованию жидкокристаллических мезофаз; выступают в качестве центров кристаллизации триглицеридов; способствуют проникновению кристаллов жира в оболочку жировых шариков путем изменения поверхностного натяжения между различными фазами; помогают в начальном образовании и стабилизации пены мороженого до частичного слияния и замораживания глобул жира. В последней из перечисленных функций особенно эффективны моноглицериды [102].

Технологически необходимым является использование эмульгаторов при производстве продуктов маслоделия пониженной жирности и спредов

[103-108]. Эффект действия эмульгатора в этих продуктах проявляется в образовании «вторичных» жировых шариков из свободного жира и белков плазмы, а также в адсорбции его на поверхности молочных жировых шариков с последующим вытеснением веществ, обладающих меньшей гидрофобностью. За счет этих изменений оболочки жировых шариков становятся более рыхлыми, поверхностное натяжение на границе жир/плазма снижается, что увеличивает способность молочно-жировой дисперсии к разрушению.

Известен опыт использования моно- и диглицеридов жирных кислот при производстве плавленых сыров [109-112]. В отличие от продуктов маслоделия и мороженого в плавленых сырах дестабилизирующее действие моно- и диглицеридов жирных кислот на оболочки жировых глобул не рассматривается как технологически необходимый эффект, однако все исследователи отмечали улучшение их консистенции при использовании моноглицеридов в сочетании с фосфорнокислыми солями-плавителями. В первую очередь, это было связано с повышением гидрофильных свойств сырной массы [110, 111].

В работе чешских исследователей [112] исследовано влияние добавления в плавленые сыры моноглицеридов с различным количеством атомов углерода в цепи жирной кислоты (8, 10, 12, 16 и 18) на вязкоупругие и сенсорные свойства. Установлено, что с увеличением количества атомов углерода в молекуле жирной кислоты увеличивались как модуль упругости G', так и модуль потерь G″, но органолептическими исследованиями было отмечено увеличение твердости и уменьшение растекаемости только для высокожирных плавленых сыров (с массовой долей жира в сухом веществе 50 %). Вместе с тем авторы делают вывод о том, что использование эмульгаторов следует рассматривать как очень важный фактор, влияющий на конечную консистенцию плавленых сыров.

Lee, S. K., Klostermeyer H. и др. [113] отмечали, что взаимодействия между низкомолекулярными эмульгаторами и казеинами в модельном

плавленом сыре идентичны взаимодействиям в модельных пищевых эмульсиях с жидкой непрерывной фазой. Добавление в плавленый сыр моноглицеридов увеличивает синерезис и приводит к более тонкой дисперсии жира в матрице белка.

При производстве натуральных сыров не разрешается использование эмульгаторов и стабилизаторов структуры. Вместе с тем в литературе имеются единичные сведения о добавлении эмульгаторов к традиционным сырам [102]. Во многом это связано с правилами многих стран, которые запрещают использование любых добавок в традиционных продуктах. Тем не менее, производители молочных продуктов всегда стремятся изготовлять новые продукты с особыми органолептическими показателями и функциональными свойствами, что привело к созданию композиционных продуктов на основе сыров и аналогов молочных продуктов, которые не обязаны придерживаться строгого законодательства в отношении натурального сыра. В нашей стране это касается, в первую очередь, сырных продуктов с растительными жирами. Тем более, что практически все производители заменителей молочного жира предлагают изготовителям сырных продуктов композиции растительных жиров с уже внесенными в них низкомолекулярными эмульгаторами (как правило, моно- и диглицеридами жирных кислот) с целью облегчения процесса эмульгирования и получения мелкодисперсной эмульсии.

При производстве сырных продуктов использование эмульгаторов и стабилизаторов структуры оправдано, если они изготавливаются на основе восстановленного молока, которое не дает плотного сгустка при ферментативном свертывании [114-120], а также при изготовлении низкожирных продуктов, для которых характерна излишне плотная консистенция и невыраженный сырный вкус из-за отсутствия продуктов липолиза жира [102, 121]. Было обнаружено, что эмульгаторы могут действовать аналогично заменителям жира, улучшая связывание воды в белковой матрице или способствуя образование агрегатов эмульгатора с

белком, сходных по размеру с жировыми шариками. Эти агрегаты имитировали эффект жира в сырной матрице и улучшали текстурные свойства сыра [102].

Вместе с тем целесообразность использования эмульгаторов в составе ЗМЖ, применяемых при производстве полутвердых и твердых сырных продуктов, технология которых предусматривает длительный процесс созревания, пока неубедительна, т.к. до настоящего времени исследований, подтверждающих их положительное влияние на качество, не проводилось.

Заключение по аналитическому обзору литературных источников. Обоснование направления, цели и задач исследований

Анализ состояния проблемы показывает, что структурное состояние жировой фазы молока и молочных продуктов на протяжении многих лет является объектом внимания отечественных и зарубежных исследователей. Это связано с тем, что на органолептические показатели и хранимоспособность продуктов наряду с другими факторами влияет наличие свободного жира, который в первую очередь подвержен липолитическим и окислительным процессам.

В сыроделии эта проблема приобрела особую актуальность в связи с расширением производства сырных продуктов, в состав которых наряду с молочным жиром входят заменители молочного жира, представляющие собой композиции из различных растительных жиров, подобранных с ориентиром на физико-химические свойства молочного жира.

Принципиальное отличие технологии сырных продуктов от технологии сыров заключается в том, что она включает в себя дополнительно блок операций по приготовлению эмульсии заменителя молочного жира. Получаемая жировая эмульсия затем вносится в смесь из цельного и обезжиренного молока (молочно-растительная смесь), из которой изготавливаются сырные продукты с частичной заменой молочного жира, или же смешивается с обезжиренным молоком (растительно-молочная смесь), из которой изготавливаются сырные продукты с полной заменой молочного жира.

Как правило, сырные продукты обладают менее выраженным вкусом и запахом по сравнению с сырами из натурального молочного сырья. Это связано, по-видимому, не только с отличиями в химическом составе жировой фазы, но и с особенностями ее структурной организации, которая

подразумевает наличие как изолированного жира внутри белковой структуры, так и свободного, а точнее – доступного жира, который подвержен липолизу с образованием веществ, формирующих вкус и аромат сырных продуктов при созревании.

Можно предположить, что между содержанием доступного жира в структуре продуктов сыроделия и их органолептическими показателями должна существовать причинно-следственная связь.

Для подтверждения выдвинутой гипотезы необходимы сведения о количественном содержании свободного жира в структуре сыров и сырных продуктов, которых в настоящее время недостаточно. Это связано с отсутствием научно обоснованного метода определения количества свободного жира в твердообразных молочных продуктах, к которым относятся сыры и сырные продукты.

Известные методы определения качественного и количественного содержания свободного жира были разработаны, в основном, для жидких объектов: молока и молокосодержащих продуктов, изготавливаемых на основе эмульсий немолочных жиров. Жидкообразная, «подвижная» структура этих объектов позволяет относительно легко выделить из них свободный жир, используя различные физико-химические приемы: осаждение, разделение в поле центробежных сил, экстрагирование органическими растворителями. Применительно к продуктам сыроделия, обладающим твердообразной, связной структурой, эти методы неприменимы.

Другим путем повышения качества полутвердых сырных продуктов является совершенствование состава и качества заменителей молочного жира (ЗМЖ), используемых при их производстве.

Так, в настоящее время производители ЗМЖ предлагают сыроделам композиции растительных жиров, содержащие в своем составе низкомолекулярные эмульгаторы (как правило, дистиллированные моно- и диглицериды жирных кислот), специально добавляемые в ЗМЖ с целью облегчения процесса эмульгирования и получения устойчивой эмульсии.

Именно на эту стадию производства сырных продуктов изначально была нацелена идея использования эмульгаторов в составе ЗМЖ. При этом не учитывались возможные взаимодействия белков обезжиренного молока и эмульгаторов при их адсорбции на границе «жир-вода» во время эмульгирования ЗМЖ. Не было известно, что дальше происходит с заэмульгированным на первой стадии производства заменителем молочного жира под воздействием различных биотехнологических факторов в процессе производства сырных продуктов. И, наконец, как влияет присутствие моно- и диглицеридов на структуру жировой фазы и в целом на качество готовых продуктов.

Известный опыт использования моно- и диглицеридов жирных кислот при производстве таких молочных продуктов как мороженое, спреды, плавленые сыры показывает их положительное влияние на консистенцию. Эмульгаторы используются также при производстве мягких несозревающих сырных продуктов, в том числе изготовляемых на основе восстановленного молока. Целесообразность же использования низкомолекулярных эмульгаторов при производстве полутвердых сырных продуктов до настоящего времени не имеет достаточного научного обоснования.

Цель диссертационной работы: установить возможность улучшения органолептических показателей полутвердых сырных продуктов с заменителями молочного жира путем увеличения количества доступного жира в их структуре.

Р**абочая гипотеза** предполагает наличие причинно-следственной связи между органолептическими показателями продуктов сыроделия и количеством доступного жира в структуре их жировой фазы, которое может регулироваться в процессе изготовления технологическими приемами.

Для достижения поставленной цели и подтверждения выдвинутой гипотезы необходимы сведения о количественном содержании доступного жира в структуре сыров и сырных продуктов и влиянии на него технологических факторов производства. Таких сведений в настоящее время

явно недостаточно, а основываются они, главным образом, на теоретических предположениях из-за отсутствия научно-обоснованного метода измерения свободного (доступного) жира в структуре продуктов с твердообразной структурой.

Исходя из вышеизложенного, в **задачи исследований** входило:

- разработать метод измерения массовой доли доступного жира в сырах и сырных продуктах;

- определить влияние сепарирования, перемешивания, пастеризации и охлаждения молока на количество образующегося свободного жира;

- установить влияние эмульгатора и технологических параметров эмульгирования ЗМЖ в обезжиренном молоке на стабильность получаемых эмульсий и содержание свободного жира в молочно-растительных смесях;

- установить влияние продолжительности обработки, температуры второго нагревания и присутствия эмульгатора в составе ЗМЖ на количество доступного жира в структуре сырного зерна;

- исследовать процесс созревания полутвердых сырных продуктов в сравнении с сырами по изменению физико-химических, биохимических и органолептических показателей;

- провести сравнительный электронно-микроскопический анализ изменений структуры жировой фазы сыров и сырных продуктов в процессе изготовления;

- на основании проведенных исследований разработать практические рекомендации по улучшению органолептических показателей полутвердых сырных продуктов.

2 Методология, объекты и методы исследований

Работа выполнена во Всероссийском научно-исследовательском институте маслоделия и сыроделия – филиале Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН (ВНИИМС).

Методология организации работы предусматривала:

- формулирование проблемы и темы исследований;
- постановку цели исследований;
- ретроспективный поиск и анализ литературных источников по теме исследований;
- формулирование рабочей гипотезы и постановку задач исследований;
- подготовку методической базы исследований;
- проведение исследований:
- математическую обработку экспериментальных данных и анализ результатов;
- практическую реализацию результатов.

Общая схема проведения исследований представлена на рисунке 2.1.

На первом этапе был проведен анализ научно-технических и патентно-лицензионных литературных источников, освещающих вопросы структурного состояния жировой фазы молока, молочных и молокосодержащих продуктов; методы определения свободного жира; физико-химические аспекты эмульгирования жира, в том числе роль эмульгаторов в формировании жировых эмульсий.

Экспериментальная часть работы включала в себя разработку методики измерений количества доступного жира в сырах и сырных продуктах и проведение комплекса исследований по установлению влияния различных факторов на образование свободного жира в структуре молока,

1 –массовая доля жира; **2** – массовая доля свободного жира; **3** – массовая доля доступного жира; **4** - электронномикроскопические исследования; **5** – органолептика; **6** – индекс стабильности; **7** – кислотность жировой фазы; **8** – окисленность жировой фазы, **9** - летучие вкусоароматические вещества; **10** – массовая доля общего белка; **11** – массовая доля водорастворимого белка; **12** – массовая доля белкового нерастворимого азота; **13** – степень зрелости; **14** – массовая доля лактозы; **15** – pH; **16** – массовая доля влаги; **17** – реологические показатели.

Рисунок 2.1 – Общая схема проведения исследований

48

молочных и молочно-растительных смесей и последующую трансформацию структуры жировой фазы в сырах и сырных продуктах при их изготовлении и хранении.

Заключительный этап предусматривал обобщение и анализ полученных результатов и разработку методических рекомендаций по улучшению органолептических показателей полутвердых сырных продуктов, предназначенных для специалистов сыродельной отрасли.

Объектом исследования была технология производства полутвердых сырных продуктов, предметом исследования - цельное молоко; эмульсии ЗМЖ в обезжиренном молоке; молочные и молочно-растительные смеси из цельного молока, обезжиренного молока, эмульсии заменителя молочного жира, используемые для приготовления сыров и сырных продуктов; сырное зерно; полутвердые сыры и сырные продукты в процессе изготовления, созревания и хранения.

Сырные продукты изготовляли со 100 % заменой молочного жира заменителями молочного жира ЭКОЛАКТ TF 1403-33 ЭК (с эмульгатором) и ЭКОЛАКТ TF 1403-33 (без эмульгатора), производитель - ООО «ЭФКО Пищевые Ингредиенты». Выбор данного производителя ЗМЖ обусловлен тем, что он является ведущим производителем жиров специального назначения, а производимые им ЗМЖ составляют наибольшую долю в производстве ЗМЖ России. Сырные продукты изготовлялись по технологии полутвердых сыров с низкой температурой второго нагревания. Контролем были полутвердые сыры из молочного сырья. Экспериментальные выработки сыров и сырных продуктов проводили в производственно-экспериментальном сыродельном цехе ВНИИМС.

Использованные в работе методы исследований приведены в таблице 2.1. Кроме того, при проведении исследований были использованы методы электронной микроскопии, газовой хроматографии, реологические.

Таблица 2.1 - Методы исследований

Контролируемый показатель	Метод контроля
Массовая доля жира	Волюмометрический, ГОСТ 5867-90, раздел 2; ГОСТ Р 55063-2012, пункт 7.8
Массовая доля свободного (дестабилизированного) жира в молоке, молочных и молочно-растительных смесях	Адсорбционный, ГОСТ Р 55332-2012
Массовая доля окисленных веществ	Спектрофотометрический, МВИ ВНИИМС, свидетельство об аттестации № 1-02-39-2003
Кислотность жировой фазы	Титриметрический, МВИ ВНИИМС, свидетельство об аттестации № 1-02-38-03
Массовая доля лактозы	Спектрофотометрический, МВИ № 04-206, ФР.1.31.2007.03670, МВИ ВНИИМС, свидетельство об аттестации № 1-01-06-86
Массовая доля влаги и сухого вещества	Гравиметрический, ГОСТ Р 54668-2011, раздел 8; ГОСТ Р 55063-2012, пункт 7.7
Массовая доля общего белка	Метод Кьельдаля, ГОСТ 23327-98; ГОСТ Р 54662-2011
Массовая доля общего растворимого белка	Метод Кьельдаля, МВИ ВНИИМС, свидетельство об аттестации № 1-01-16-90
Массовая доля небелкового азота	Метод Кьельдаля, ГОСТ Р 55246-2012; МВИ ВНИИМС, свидетельство об аттестации № 1-01-05-85
Активная кислотность (pH)	Потенциометрический, ГОСТ Р 53359-2009
Органолептические показатели	ГОСТ 33630-2015
Массовая доля летучих вкусоароматических веществ	Хроматографический, свидетельство об аттестации № 103.5-86-08, № ФР.1.31.2008.05148

2.1 Методы электронной микроскопии

Структуру жировой и белковой фаз исследуемых объектов оценивали с помощью электронной микроскопии на трансмиссионном электронном микроскопе EM-410 PHILIPS (Нидерланды).

Исследования морфометрических характеристик белковой и жировой

фаз смесей для выработки сыра и сырных продуктов проводили методом прямого микроскопирования. При этом исследуемый объект в виде микрокапли тонкой суспензии помещали на специальную медную поддерживающую сетку, покрытую электрон-прозрачной пленкой из нитроцеллюлозы. Фиксацию препарата проводили глутаровым альдегидом, после чего препарат высушивали. Для выявления структурных деталей исследуемых объектов использовали контрастирование оттенением тяжелыми металлами.

Для исследований микроструктуры сыров и сырных продуктов использовали метод сверхбыстрого замораживания-скалывания-травления (СЗСТ). Исследуемый объект очень быстро замораживали, снижая температуру до минус 180 ^{o}C, затем замороженный объект раскалывали и протравливали в глубоком вакууме. С целью повышения контраста на обнажившуюся поверхность скола напыляли слой тяжелого металла толщиной 10 нм под углом (15-35)° в направлении испарителя вакуумной установки и перпендикулярно поверхности скола - слой углерода толщиной 60 нм для формирования плотной реплики. Полученную таким образом реплику снимали с поверхности объекта, очищали и изучали в электронном микроскопе.

2.2 Методы газовой хроматографии

Для определения летучих вкусоароматических веществ в сырных продуктах использовали аттестованную методику с использованием газового хроматографа «Цвет-800» с пламенно-ионизационным детектором и набивной стеклянной колонкой: длина 2 м, внутренний диаметр 2 мм, насадка OV-201 на хроматоне N-AW-HMD (0.16-0.20 мм).

Метод основан на термостатировании пробы в замкнутом сосуде с последующим газохроматографическим определением в паровой фазе пробы

продукта индивидуальных компонентов летучих вкусоароматических веществ и их идентификации с использованием пламенно-ионизационного детектора.

Массовую долю каждого компонента Xi, % вычисляли методом нормализации площадей газохроматографических пиков по формуле

$$Xi = \frac{Axi \cdot 100}{As} \quad , \qquad (5)$$

A_{xi} – площадь пика, соответствующая i-ому компоненту, нА·с;

A_s – сумма площадей всех пиков, нА·с.

Для идентификации веществ на полученной хроматограмме проводили измерение времени удерживания гексанола-1 и вычисляли относительное время удерживания каждого пика на хроматограмме.

За результат измерений каждого компонента принимали среднее арифметическое двух параллельных измерений, выполненных в условиях повторяемости: $|X_1 - X_2| \leq 0{,}2$ %, где X_1 и X_2 – результаты параллельных определений массовой доли i-того компонента, %.

2.3 Метод определения стабильности эмульсий

Исследование стабильности эмульсий ЗМЖ проводили с помощью метода, основанного на явлении седиментации – всплывания дисперсных частиц жира, обладающим меньшим удельным весом по сравнению с дисперсионной средой.

В мерные градуированные цилиндры на 10 $см^3$ наливали по 10 $см^3$ экспериментальных эмульсий и оставляли в покое на 24 ч при температуре 20±1 °С. Затем цилиндры с эмульсиями погружали в водяную баню температурой 45 °С на 5 мин до выделения на поверхности слоя свободного жира.

Стабильность эмульсий оценивали по показателю «Индекс стабильности», который рассчитывали как отношение высоты слоя

выделившегося свободного жира к общей высоте пробы в цилиндре (в процентах).

2.4 Метод исследования реологических показателей

Исследование реологических свойств объектов проводили на реогониометре Вайссенберга модели R-19 фирмы Sangamo Weston Controls Limited (Великобритания). В основе действия прибора заложен метод крутильных колебаний с низкими амплитудами деформации. Режим испытаний - периодическое сдвиговое деформирование с заданной частотой 3,16 Гц и амплитудой угловых перемещений рабочего узла $1{,}1 \cdot 10^{-3}$ рад. Рабочий узел представлял собой сочетание «конус-плоскость» диаметром 25 мм. Угол при вершине конуса 0,034 рад. Температура измерений 21±1°С.

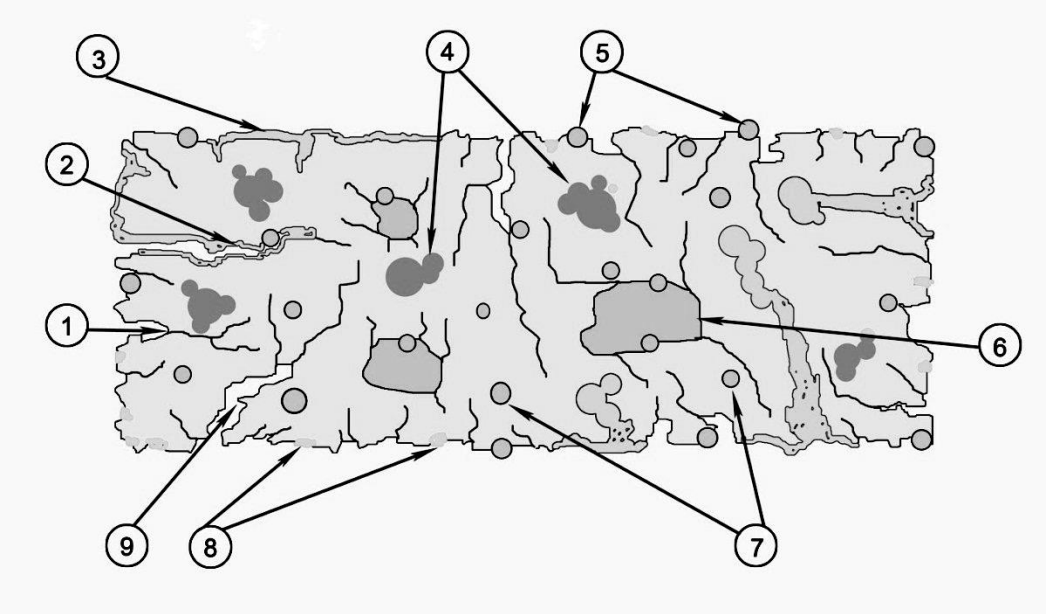
При выполнении испытаний измерительная информация от рабочих органов реогониометра через аналого-цифровой преобразователь подавалась на вход компьютера, где осуществлялись накопление и обработка этой информации по специальной программе. Рассчитанные реологические характеристики: комплексный модуль сдвига (G*), модуль упругости (G'), модуль потерь (G"), комплексная вязкость (η*), динамическая вязкость (η') распечатывались после каждого цикла измерения в виде таблиц.

2.5 Разработка методики измерений массовой доли доступного жира в сырах и сырных продуктах

Как было отмечено в разделе 2.1, по аналогии с сухим цельным молоком для твердообразных продуктов сыроделия целесообразно вместо термина «свободный жир» использовать термин «доступный жир», под которым подразумевается не только жир, вышедший на поверхность глобулы

и не имеющий оболочек, но и жир, находящийся внутри незамкнутой белковой структуры, доступный для химического взаимодействия с ферментами, окислителями, растворителями и др. веществами вследствие их проникновения через капилляры, каналы или трещины в белковой структуре.

Для определения массовой доли доступного жира в сырах и сырных продуктах в рамках настоящей диссертационной работы была разработана специальная методика. Ее разработке предшествовал теоретический анализ локализации жировой фазы в структуре твердообразного молочного продукта, схема которой представлена на рисунке 2.2.



1 - поры и микрокапилляры; 2 - внутренний свободный жир; 3 - поверхностный свободный жир; 4 - агрегаты жировых глобул; 5 - поверхностные инкапсулированные жировые глобулы; 6 – вода; 7- внутренние инкапсулированные жировые глобулы; 8 - поверхностные свободные жировые глобулы; 9 – капилляры

Рисунок 2.2 – Схематическое изображение структуры сыра (сырного продукта)

В соответствии с ней структурное состояние жировой фазы продукта может быть различным. Это могут быть сохранившиеся с неповрежденной оболочкой жировые глобулы, находящиеся как на поверхности, так и внутри пробы продукта. Кроме того, могут быть инкапсулированные жировые глобулы с вторичной белковой оболочкой. Жир может находиться как на поверхности открытых областей структуры, так и в виде капель,

изолированных внутри белковой структуры.

Очевидно, что чем больше площадь поверхности пробы, соприкасающаяся с растворителем жира, тем больше будет доступного жира и легче будет проходить процесс его выделения.

В связи с этим существует вероятность искажения результатов измерения количества доступного жира из-за того, что при подготовке пробы путем вырезания кусочка или натирания на терке оболочки инкапсулированных жировых глобул, попадающих в зону разреза, разрушаются. Это следует учитывать при обработке результатов измерений. Не менее важным является также определение размеров пробы, обеспечивающих проникновение растворителя в ее полный объем.

Трудность извлечения из пробы доступного жира также может быть связана с присутствием в структуре продукта воды, заполняющей капилляры и полости и препятствующей взаимодействию растворителя со свободным жиром. В связи с этим перед экстрагированием свободного жира целесообразно удалить из пробы воду, используя при этом щадящие режимы, не разрушающие белковую матрицу. Для достижения поставленной задачи была использована вакуумная сушка продукта, осуществляемая в разреженной воздушной среде при давлении ниже атмосферного (далее – в вакууме).

На основании вышеописанных рассуждений был составлен алгоритм методики измерений доступного жира в твердообразных продуктах сыроделия, включающий в себя следующие основные операции:

- подготовка пробы для анализа;
- обезвоживание пробы в вакууме;
- экстрагирование из обезвоженной пробы доступного жира органическим растворителем;
- выпаривание растворителя;
- определение массы доступного жира.

2.5.1 Обоснование размеров и формы пробы для анализа

При выборе формы пробы для анализа исходили из того, что размеры пробы должны обеспечивать проникновение растворителя в весь объем, а также быть соизмеримыми с размерами емкостей, в которых планируется проводить высушивание проб и экстрагирование из них жира.

С учетом этих условий был сделан выбор в пользу проб, имеющих форму прямоугольного параллелепипеда с размерами 10×10×2 мм.

Для вырезания проб из монолита продукта использовали проволочный резак с расстоянием между струнами 2 мм и специальный резак с двумя лезвиями, расположенными параллельно друг другу на расстоянии 10 мм.

2.5.2 Определение продолжительности сушки проб в вакууме

Для обезвоживания проб испытуемого продукта была собрана экспериментальная установка, состоящая из герметичной вакуум-камеры (рисунок 2.3), соединенной с вакуум-насосом вакуумным шлангом. С помощью вакуум-насоса в вакуум-камере создавалось остаточное давление не более 106 кПа.

С целью определения продолжительности нахождения проб в вакуум-камере, обеспечивающей максимально возможное обезвоживание, был проведен эксперимент на образцах сыра «Голландский».

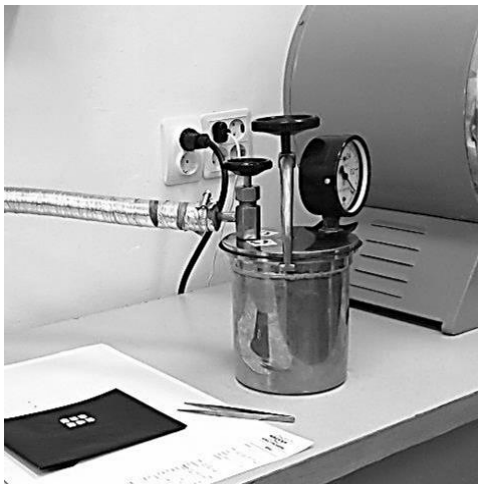


Рисунок 2.3 – Вакуум-камера

В исследуемом образце сыра определяли массовую долю влаги по ГОСТ 3626-73.

Три пронумерованные бюксы

КШ 24/10 с крышками предварительно просушивали в сушильном шкафу и охлаждали в эксикаторе до температуры (20±2 °С), после чего определяли массу каждой просушенной бюксы ($М_б$).

Вырезанные в виде параллелепипедов пробы сыра размерами 10×10×2 мм помещали в бюксы, закрывали крышками, определяли массу каждой бюксы с пробой сыра ($М_{бс}$).

Рассчитывали массу пробы сыра в каждой бюксе: $М_с = М_{бс} - М_{б.}$

Бюксы с пробами, открыв крышки, помещали в вакуум-камеру для удаления влаги. Через каждый час отключали вакуумный насос, закрывали бюксы с пробами крышками, вынимали их из вакуум-камеры и помещали в эксикатор для достижения температуры помещения (20±2 °С). Затем последовательно вынимали бюксы из эксикатора и взвешивали, определяя массу бюксов с пробами после сушки ($М_{бсв}$).

Массовую долю влаги, удаленной из проб сыра в процессе сушки определяли по формуле:

$$В = (М_{бс} - М_{бсв}) / М_с \times 100, \quad (6)$$

где: В – влага, удаленная из сыра при сушке в вакууме, %;

$М_{бс}$ – масса бюксы с сыром до вакуумирования, г;

$М_{бсв}$ – масса бюксы с сыром после вакуумирования;

$М_с$ - масса пробы сыра до вакуумирования;

100 – коэффициент пересчета в проценты.

Результаты, представленые на рисунке 2.4, показывают, что массовая доля удаленной из пробы сыра влаги интенсивно увеличивается в первые 3-4 ч сушки, затем процесс сушки замедляется (после 8-10 ч – существенно). При данных условиях высушивания в вакууме даже после 18 ч сушки происходит неполное удаление влаги, которая обычно удаляется высушиванием при температуре 102±2 °С (по ГОСТ 3626-73). Очевидно, что с помощью вакуумного высушивания удаляется только влага с физико-химической связью и осмотически связанная влага. Прочно связанная адсорбционная влага

остается в продукте [122]. Ее следует рассматривать как неотъемлемый элемент белковой структуры.

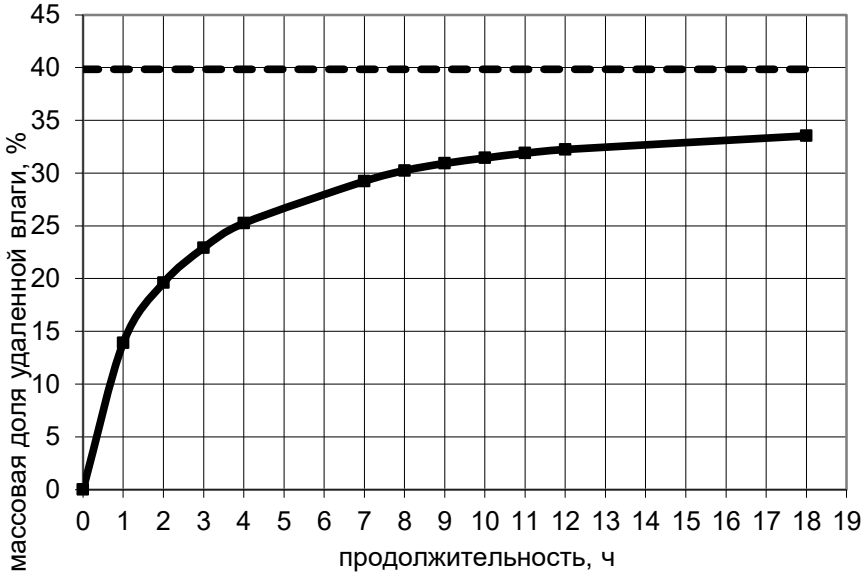


Рисунок 2.4 – Зависимость массовой доли влаги, удаленной из проб сыра, от продолжительности сушки в вакууме (пунктиром показано значение массовой доли влаги в продукте, определенное по ГОСТ 3626-73)

Таким образом, для данных условий обезвоживания пробы в вакуум-камере продолжительность процесса не должна быть менее 8 ч. За этот период удаляется не менее 80 % влаги, находящейся в капиллярах структуры продукта, оказывающей влияние на доступность жира.

2.5.3 Выбор растворителя для экстрагирования доступного жира

Выбор растворителя для экстрагирования свободного жира из пористой структуры высушенной в вакууме пробы сыров и сырных продуктов проводили, исходя из желания минимизировать продолжительность процесса.

Объектами исследования были органические растворители (петролейный эфир, хлороформ, гексан) и жиры (молочный и ЗМЖ ЭКОЛАКТ TF 1403-34H ЭК). Эксперимент состоял в следующем.

В чистую сухую стеклянную бюксу (40×60) помещали 1 г жира (целым кусочком без крошек), наливали 20 $см^3$ растворителя и сразу включали секундомер. При помешивании круговыми движениями содержимого бюксы наблюдали за процессом растворения жира. Выключали секундомер в момент полного растворения. В таблице 2.2 представлены результаты сделанных замеров.

Прежде всего, обращает на себя внимание то, что молочный жир по сравнению с ЗМЖ быстрее растворялся в каждом из исследованных растворителей. В процессе растворения кусочки молочного жира расплывались в растворителе, теряя форму, в то время как кусочки ЗМЖ сохраняли форму до полного растворения, не расплываясь.

Таблица 2.2 - Продолжительность растворения молочного жира и заменителя молочного жира в различных органических растворителях

Жир	Продолжительность растворения в растворителе, с		
	петролейный эфир	хлороформ	гексан
Молочный	278±2	28±1	268±12
ЗМЖ ЭКОЛАКТ TF 1403-34H ЭК	412±6	163±28	363±36

И молочный жир, и ЗМЖ показали минимальную продолжительность растворения в хлороформе. У молочного жира она была на порядок меньше, чем при растворении в петролейном эфире и гексане, у ЗМЖ – в 2-2,5 раза меньше. Это определило выбор растворителя в пользу хлороформа.

2.5.4 Установление режима экстрагирования доступного жира из проб

Пробы сыра «Голландский» помещали в чистые, предварительно просушенные и взвешенные стеклянные бюксы и высушивали в вакуум-камере в течение 8-10 ч.

С целью определения необходимой продолжительности экстрагирования хлороформом доступного жира из высушенных в вакууме проб сыра были проведены эксперименты, предусматривающие два варианта процедуры экстрагирования жира.

По первому варианту: в стеклянные бюксы на 10 $см^3$ с высушенными пробами добавляли по 3 $см^3$ хлороформа, закрывали крышками и оставляли на 1 ч, осторожно помешивая круговыми движениями через каждые 15 мин. После истечения 1 ч сливали экстракт в чистые сухие бюксы объемом 50 $см^3$.

Вновь заливали пробы продуктов 2 $см^3$ хлороформом и, выдержав 1 ч, сливали в другие стеклянные бюксы на 50 $см^3$. Эту процедуру повторяли еще 10 раз.

По второму варианту: в стеклянные бюксы на 50 $см^3$ с пробами, высушенными в вакууме, наливали 10 $см^3$ хлороформа и оставляли их на 10 ч, периодически осторожно помешивая круговыми движениями. Через 10 ч пинцетом извлекали пробы продукта, троекратно обмывая их хлороформом над бюксами с оставшимся в них экстрактом.

Бюксы с экстрактами, полученными по первому и второму вариантам, ставили на водяную баню температурой 60-65 °С под тягой для выпаривания хлороформа. К концу выпаривания температуру водяной бани постепенно повышали до 85-90 °С.

После выпаривания бюксы с жиром помещали в сушильный шкаф температурой 102±2 °С на 1 ч для удаления остатков влаги, охлаждали в эксикаторе и взвешивали. Вновь помещали бюксы с жиром в сушильный шкаф на 30 мин, охлаждали и взвешивали, повторяя последнюю процедуру до достижения постоянной массы.

Массу жира определяли по разнице между массой бюксов с жиром и массой пустых бюксов, определенной на первой стадии проведения эксперимента.

Из представленных на рисунке 2.5 данных следует, что при экстрагировании по первому варианту на первом этапе экстрагирования (в

течение 1 ч) выделилось около 70 % всего доступного жира. На последующих этапах длительностью по 1 ч количество экстрагированного жира уменьшалось до нуля, который был отмечен на 6-м и последующих этапах. Суммарная масса доступного жира, выделившегося на всех этапах экстрагирования, составила 0,0485±0,0011 г.

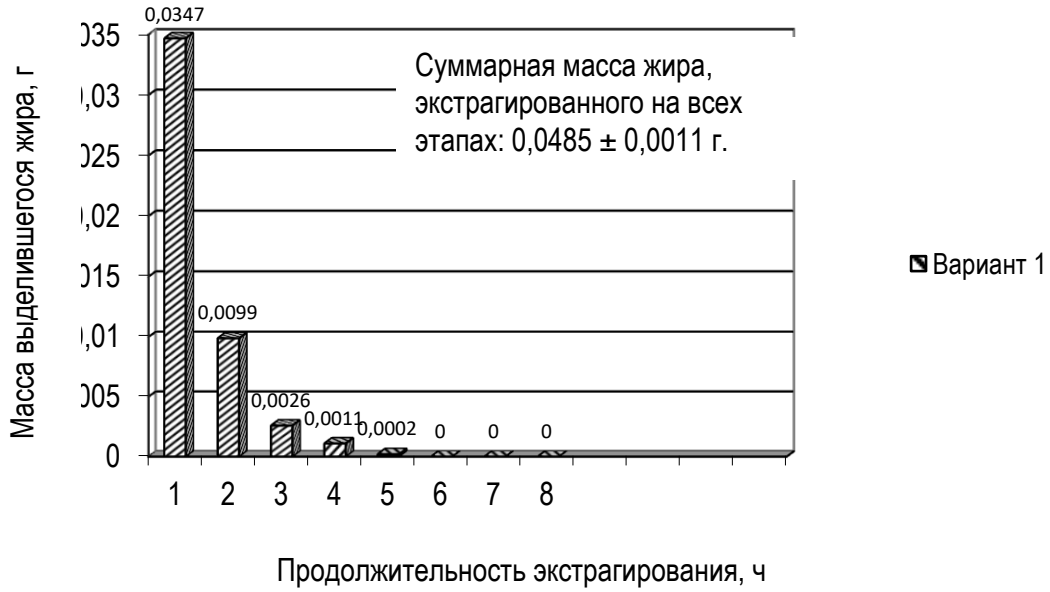


Рисунок 2.5 – Динамика поэтапного экстрагирования доступного жира по варианту 1

Анализ результатов экстрагирования свободного жира по второму варианту показал, что по истечении 10 ч из испытуемых проб сыра было выделено 0,0523±0,0018 г свободного жира.

В сравнении результаты первого и второго вариантов близки, но в первом варианте можно отметить тенденцию к уменьшению массы выделившегося жира. По-видимому, это связано с возможными потерями при осуществлении многократных переливаний экстрактов. Учитывая это, а также то, что второй вариант менее трудозатратен, предпочтение было отдано второму варианту, в соответствии с которым экстрагирование свободного жира из высушенных проб продукта следует проводить одноэтапно не менее 8 ч.

На основе результатов проведенных исследований разработана методика измерения массовой доли доступного жира в твердообразных продуктах сыроделия (Приложение А). На метод, положенный в основу методики, получены два патента Российской Федерации (Приложение Б).

Метод внедрен в лабораторную практику проведения научных исследований отдела физической химии ВНИИМС (Приложение В).

Все дальнейшие исследования по определению количества доступного жира в твердообразных объектах исследования настоящей диссертационной работы (сырное зерно, сыры, сырные продукты) проводили с использованием этого метода.

3 Исследование влияния физико-химических факторов на образование свободного жира в молоке, эмульсиях ЗМЖ, молочных и молочно-растительных смесях

При переработке молока в различные молочные продукты, в том числе сыры, оно подвергается воздействию комплекса физических факторов, вызывающих нарушение целостности защитных оболочек жировых глобул. Разрушение оболочек жировых глобул с образованием свободного жира может произойти при интенсивном перемешивании, взбалтывании, перекачивании насосами, сепарировании, многократном переливании, а также при нагревании и охлаждении молока.

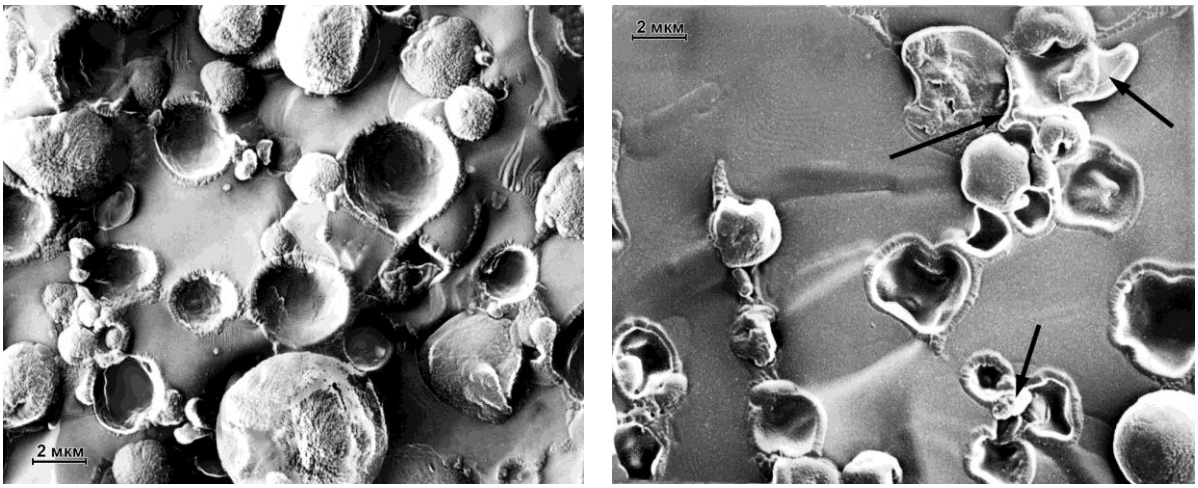
Очевидно, что то же самое должно происходить и с молочно-растительными смесями, состоящими из смеси обезжиренного молока с эмульсией заменителя молочного жира, предназначенными для производства сырных продуктов. На образование свободного жира в молочно-растительных смесях должны повлиять также параметры эмульгирования ЗМЖ и стойкость получаемых эмульсий.

3.1 Влияние сепарирования, перемешивания, пастеризации и охлаждения молока на образование в нем свободного жира

На рисунке 3.1 представлены фотографии, сделанные с помощью электронного микроскопа, иллюстрирующие влияние сепарирования молока на состояние жировых глобул и их оболочек.

До сепарирования молока (рисунок 3.1 А) практически все жировые глобулы имеют форму, близкую к сферической, и плотную равномерную оболочку. После сепарирования молока (рисунок 3.1 Б) в результате

механического воздействия центробежных и центростремительных сил жировые глобулы потеряли сферическую форму, оболочки сильно деформировались и частично разрушелись. Стрелками показаны места выделения легкоплавких фракций жира из глобул.



А Б

Рисунок 3.1 – Жировые глобулы:
А - в молоке до сепарирования, Б – в сливках после сепарирования
(стрелками показаны места выделения свободного жира)

Как было показано исследованиями Толстухиной Л.С. [21], при сепарировании свободный жир распределяется между обезжиренным молоком и сливками в соотношении 1:200, т.е. бóльшая часть свободного жира уходит в сливки.

Приведённые на рисунке 3.1 фотографии являются визуальной иллюстрацией процессов, происходящих при сепарировании молока, однако очевидно, что и для других механических воздействий будут характерны (в большей или меньшей степени) аналогичные изменения жировых глобул.

Результаты влияния перемешивания на содержание свободного жира в молоке представлены в таблице 3.1. Объектом исследования было сырое молоко утренней дойки (от одной коровы) температурой 20 °С, которое подвергалось механическому воздействию путем перемешивания с помощью миксера в течение 1 мин при числе оборотов ротора 600 об/мин.

Как следует из данных, представленных в таблице 3.1, перемешивание молока (при данных условиях эксперимента) увеличивает количество свободного жира в два раза.

Таблица 3.1 - Влияние перемешивания на содержание свободного жира в молоке

Показатели	Молоко сырое	
	до перемешивания	после перемешивания (600 об/мин, 1 мин)
Массовая доля жира, %	3,0 ± 0,8	
Массовая доля свободного жира, %	0,02 ± 0,01	0,04 ± 0,01
Содержание свободного жира, % от общей массовой доли жира	0,7 ± 0,2	1,2 ± 0,2

Другой, не менее важный физический фактор – это температурное воздействие на молоко. Оно может быть как высокотемпературным (при пастеризации), так и низкотемпературным (при хранении молока). Результаты эксперимента, представленные в таблице 3.2, показывают, что нагревание молока при пастеризации влечет за собой уменьшение количества свободного жира в 3 раза, а охлаждение и выдержка при низкой температуре, напротив, увеличивает его содержание (в 4,5 раза).

Таблица 3.2 – Влияние температуры на содержание свободного жира в молоке

Показатели	Молоко сборное		
	сырое	пастеризованное (73 °С, 1 мин)	охлажденное после пастеризации до 9 °С с выдержкой 24 ч
Массовая доля жира, %	3,9 ± 0,4		
Массовая доля свободного жира, %	0,14 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,22 ± 0,01
Содержание свободного жира, % от общей массовой доли жира	3,6 ± 0,2	1,3 ± 0,2	5,6 ± 0,2

Причиной таких изменений может быть следующее. Как известно [123], при нагревании молока происходит переход белков и фосфолипидов с поверхности жировых глобул в плазму. При этом оболочки жировых глобул

истончаются и разрушаются. Но одновременно идет процесс денатурации сывороточных белков, которые становятся более поверхностно-активными и могут адсорбироваться на поверхности жировых глобул, восстанавливая разрушенные при нагревании оболочки. Очевидно, что и жир, который раньше был в свободном состоянии, также подвергается процессу эмульгирования денатурированными сывороточными белками, в результате чего количество свободного жира уменьшается.

При охлаждении молока механизм разрушения оболочек иной: здесь на первый план выступает процесс фракционной кристаллизации жира [20], вызывающий появление внутренних напряжений, нарушающих стабильность жировой глобулы. Процесс разрушения оболочек жировых глобул при низкой температуре усугубляется при дополнительном механическом воздействии, например, при взбалтывании охлажденного молока.

Следует отметить, что на молокоперерабатывающие предприятия поступает так называемое сборное молоко – смесь молока, полученного от разных животных и в разное время (утренняя и вечерняя дойка). Такое молоко подвергается перемешиванию, охлаждению, взбалтыванию (при транспортировке), перекачке насосами. Вследствие этого, как показали наши исследования, сборное молоко, поступающее на переработку, содержит больше свободного жира (таблица 3.3), чем цельное молоко, полученное от одного животного в условиях частного хозяйства.

Таблица 3.3 – Содержание свободного жира в сборном молоке

Повторности, №	Массовая доля жира, %	Массовая доля свободного жира, %	Доля свободного жира в общей массовой доле жира, %
1	3,6	0,28	7,8
2	3,7	0,25	6,7
3	3,8	0,13	3,6
4	3,7	0,16	4,5
5	4,0	0,19	4,6
Ср.	3,8±0,14	0,20±0,06	5,4±1,6

Таким образом, проведённые исследования показали, что нативные оболочки жировых глобул в молоке достаточно чувствительны к внешним физическим (механическим и температурным) воздействиям. При перемешивании и охлаждении молока содержание в нем свободного жира увеличивается в 2 и 4,5 раза соответственно. Высокотемпературное воздействие на молоко при пастеризации уменьшает количество свободного жира в 3 раза, что может быть следствием адсорбции денатурированных сывороточных белков на поверхности жировых глобул.

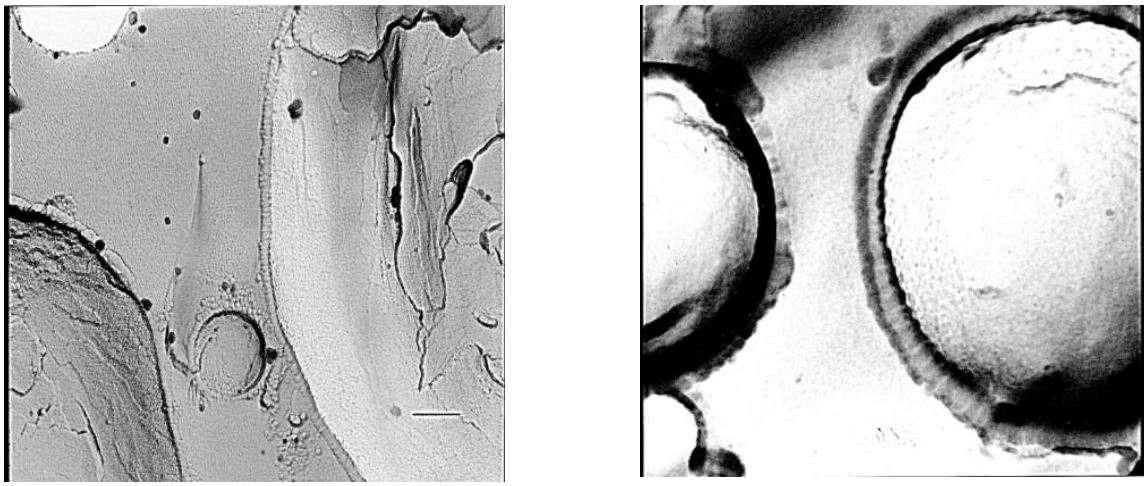
3.2 Исследование процесса эмульгирования заменителя молочного жира в обезжиренном молоке

В отличие от натуральной жировой эмульсии молока для производства сырных продуктов используется искусственная жировая эмульсия, представляющая собой дисперсию жировых глобул с адсорбированными на их поверхности белками обезжиренного молока. Обладая поверхностно-активными свойствами, белки обезжиренного молока в данном случае выступают в роли эмульгатора.

В масложировой индустрии устойчивой тенденцией последних лет является включение в состав композиций ЗМЖ низкомолекулярных эмульгаторов с целью облегчения процесса эмульгирования и получения устойчивой эмульсии. При эмульгировании таких ЗМЖ в обезжиренном молоке создается прецедент одновременного присутствия высокомолекулярных (белки обезжиренного молока) и низкомолекулярных (как правило, это моно- и диглицериды жирных кислот) эмульгаторов, участвующих в формировании оболочек жировых глобул, что должно повлиять на свойства получаемых эмульсий.

3.2.1 Исследование влияния эмульгатора на морфологию оболочек глобул заменителя молочного жира

На рисунке 3.2 представлены электронно-микроскопические фотографии оболочек на поверхности глобул заменителя молочного жира, не содержащего (А) и содержащего (Б) в своем составе эмульгатор.



А) без эмульгатора,
толщина от 40 до 130 нм

Б) с эмульгатором,
(моно- и диглицериды жирных кислот),
толщина около 300 нм

Рисунок 3.2 – Оболочки жировых глобул эмульсий ЗМЖ, 5200^{x}

На поверхности глобул ЗМЖ без эмульгатора формируется оболочка из мицелл казеина и отдельных глобул сывороточных белков, имеющая вследствие этого гранулярный характер и толщину от 40 до 130 нм – рисунок 3.2 А. В присутствии низкомолекулярного эмульгатора (моно- и диглицеридов жирных кислот) на поверхности жировых глобул при эмульгировании в обезжиренном молоке формируются оболочки, имеющие бóльшую толщину (около 300 нм) – рисунок 3.2 Б. Отличительной особенностью оболочек жировых глобул этой эмульсии является их неравномерность по толщине: если в эмульсии ЗМЖ без эмульгатора внешняя поверхность оболочек глобул представлена плотно упакованными мицеллами казеина, то здесь она выглядит рыхлой и неравномерной по толщине.

Очевидно, что в данном случае имеет место конкурентная межфазная адсорбция белков и моноглицеридов, в результате которой моноглицериды, обладающие большей поверхностной активностью, стремятся вытеснить белки с поверхности раздела [88]. В процессе эмульгирования ЗМЖ происходит диспергирование жировой фазы под воздействием механической энергии. В результате образуются новые поверхности раздела. Для уменьшения межфазного натяжения эмульгаторы (белки – из окружающей водной среды и моно- и диглицериды – из объема жировых глобул) диффундируют к этим поверхностям. Этот процесс протекает успешно при условии высокой скорости диффузии, соответствующей временному масштабу образования глобулы. Геометрические особенности обуславливают значительно более быструю диффузию из среды, окружающей глобулу, чем из внутреннего объема жира [88]. Поэтому, очевидно, что во время динамической стадии процесса эмульгирования на поверхности глобул в первую очередь осаждаются белки из водной среды обезжиренного молока. Находящийся в объеме жировой фазы эмульгатор во время и, преимущественно, после диспергирования стремится к поверхности раздела изнутри, внедряясь между участками гидрофобных частей белковых молекул. Достаточно высокое поверхностное давление, создаваемое адсорбированным низкомолекулярным эмульгатором, приводит к изгибанию белковых молекул, локальному утолщению («вспучиванию») белкового слоя оболочки.

На электронно-микроскопических фотографиях это отражается в виде неравномерностей толщины оболочки (рисунок 3.2 Б). В результате на поверхности жировых глобул формируется оболочка, состоящая из адсорбированных моно- и диглицеридов и неравномерно распределенных белковых агрегатов из мицелл казеина и сывороточных белков.

Кроме того, как известно, во многих эмульсиях, содержащих белки и низкомолекулярные эмульгаторы, на поверхности раздела фаз происходит взаимодействие между ними с образованием комплексов [88]. Это приводит

к утолщению адсорбированного на поверхности раздела слоя [123], что мы и наблюдаем на электронномикроскопических фотографиях, представленных на рисунке 3.2 Б.

3.2.2 Исследование влияния эмульгатора и технологических параметров эмульгирования на стабильность эмульсий заменителя молочного жира

Для оценки влияния эмульгатора и технологических параметров эмульгирования ЗМЖ в обезжиренном молоке на стабильность получаемых эмульсий был спланирован и проведен эксперимент, объектами исследования в котором были эмульсии из ЗМЖ, не содержащего в своем составе эмульгатора (ЭКОЛАКТ TF 1403-33), и ЗМЖ, содержащего в своем составе моно- и диглицериды жирных кислот (ЭКОЛАКТ TF 1403-33 ЭК).

Факторами влияния на стабильность эмульсий ЗМЖ были:

- концентрация ЗМЖ в обезжиренном молоке, % (X_1);
- температура эмульгирования, ^{o}C (X_2);
- интенсивность эмульгирования, регулируемая числом оборотов ротора диспергатора, об/мин (X_3);
- продолжительность эмульгирования, мин (X_4).

Эксперимент проводили по полному двухуровневому четырехфакторному плану, нижнему и верхнему уровню факторов которого соответствовали значения, представленные в таблице 3.4.

Таблица 3.4 - Значения факторов влияния на стабильность эмульсий ЗМЖ

Факторы влияния	Нижний уровень (-1)	Верхний уровень (+1)
Концентрация ЗМЖ в обезжиренном молоке, % (X_1)	10	30
Температура эмульгирования, ^{o}C (X_2)	45	65
Число оборотов ротора диспергатора, об/мин (X_3)	9100	20500
Продолжительность эмульгирования, мин (X_4)	1	3

Стабильность эмульсий ЗМЖ оценивали по показателю «Индекс стабильности» (*Y*), который рассчитывали как отношение объема выделившегося свободного жира к общему объему пробы эмульсии, находящейся в мерном цилиндре вместимостью 10 см^3 в статических условиях при температуре 20±1 °С в течение 24 ч.

Планирование эксперимента проводили, исходя из предположения, что модель влияния факторов на процесс обработки молочной смеси является линейной и имеет вид полинома 1-го порядка:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^{k} b_i X_i + \sum_{i \neq j} b_{ij} X_i X_j \qquad (7)$$

где b_0 — значение Y в центре плана;

b_i — коэффициенты, характеризующие степень влияния факторов X_i на функцию отклика Y;

b_{ij}— коэффициенты, характеризующие степень влияния взаимодействий i-го и j-го факторов на функцию Y.

Ортогональная матрица планирования полного факторного эксперимента и значения функции отклика, полученные при эмульгировании ЗМЖ, не содержащего в своем составе эмульгатора, представлены в Приложении Г, таблица Г.1.

Расчёт значений коэффициентов b_i полинома (1) проводили для каждого столбца значений факторов, приведенных в таблице Г.1 Приложения Г, по следующей формуле:

$$b_i = \sum_{1}^{N} X_i Y_i / N \,, \qquad (8)$$

где X_i принимает значения +1 или –1 в соответствии с матрицей планирования.

После расчёта значений коэффициентов b_i (Приложение Г, таблица Г.1) был проведен анализ значимости влияния исследуемых факторов в заданных

интервалах их варьирования и доверительной вероятности Р=0,95 на индекс стабильности эмульсии ЗМЖ без эмульгатора.

По результатам анализа следует признать влияние фактора X_4 (продолжительность эмульгирования) статистически незначимым, степень влияния парных взаимодействий следующих факторов X_1X_2, X_1X_3, X_2X_3, X_2X_4, X_3X_4 также можно считать статистически незначимыми.

Таким образом, получаем следующий полином, представляющий собой вектор (целевую функцию) в координатах рассматриваемых факторов:

$$Y = 0{,}137 + 0{,}089\ X_1 - 0{,}013\ X_2 + 0{,}02\ X_3 + 0{,}01\ X_1X_4, \quad (9)$$

где Y – индекс стабильности эмульсии ЗМЖ без эмульгатора,

X_1 – концентрация ЗМЖ в обезжиренном молоке,

X_2 – температура эмульгирования,

X_3 – интенсивность диспергирования ЗМЖ в обезжиренном молоке,

X_4 – продолжительность эмульгирования.

Аналогично была составлена ортогональная матрица планирования полного факторного эксперимента и значений функции отклика, полученных при эмульгировании ЗМЖ, содержащего в своем составе эмульгатор, она представлена в Приложении Г, таблица Г.2.

Также проведен расчёт значений коэффициентов b_i (Приложение Г, таблица Г.2) и анализ значимости влияния исследуемых факторов в заданных интервалах их варьирования и доверительной вероятности Р=0,95 на индекс стабильности получаемых эмульсий.

По результатам анализа влияние фактора X_4 также признано статистически незначимым, степень влияния парных взаимодействий следующих факторов X_1X_2, X_1X_4, X_2X_4, X_3X_4 также можно считать статистически незначимыми.

После расчёта значений коэффициентов b_i и учёта значимости влияния факторов была получена следующая зависимость:

$$Y_э = 0{,}156 + 0{,}081\ X_1 - 0{,}011\ X_2 - 0{,}04\ X_3 - 0{,}014\ X_1X_3 + 0{,}016\ X_2X_3, \quad (10)$$

где $Y_э$ – индекс стабильности эмульсии ЗМЖ с эмульгатором,

X_1, X_2, X_3, - те же факторы, что и в (9).

Анализируя и сравнивая полиномы (9) и (10) можно отметить очевидную значимость влияния факторов X_1 (концентрация ЗМЖ) и X_3 (интенсивность эмульгирования), слабую значимость влияния фактора X_2 (температура эмульгирования) и незначимость фактора X_4 (продолжительность эмульгирования).

Полученный результат по фактору X_4 представляется невероятным, т.к. он должен оказывать влияние на процесс эмульгирования жира. Поэтому было высказано предположение, что в данном случае при планировании эксперимента был выбран слишком маленький интервал варьирования этого фактора и проведен дополнительный укороченный эксперимент с расширенным интервалом: (-1)X_4 = 1мин; (+1)X_4 = 5 мин и исключенным фактором X_3 (интенсивность диспергирования). Матрица планирования и результаты этого эксперимента по эмульгированию ЗМЖ без эмульгатора приведены в Приложении Г, таблица Г.3.

Анализ значимости коэффициентов b_i влияния исследуемых факторов, проведённый после их расчёта при расширенном интервале варьирования и доверительной вероятности P=0,95, показал значимость влияния длительности обработки на массовую долю доступного жира в молочной смеси. Степень влияния парных взаимодействий факторов X_1X_2, X_1X_4, X_2X_4 можно считать статистически незначимыми.

Таким образом, с учётом значимости фактора X_4 (продолжительность эмульгирования) получаем следующую зависимость стабильности эмульсий ЗМЖ без эмульгатора от влияющих факторов:

$$Y = 0{,}133 + 0{,}039\,X_1 - 0{,}008\,X_2 - 0{,}009\,X_4\ , \qquad (11)$$

из которой следует, что увеличение продолжительности эмульгирования повышает стабильность получаемой эмульсии.

Для того чтобы оценить влияние присутствия эмульгатора на процесс эмульгирования ЗМЖ в обезжиренном молоке, сравним полином (9),

полученный по результатам исследования процесса эмульгирования ЗМЖ без эмульгатора, с полиномом (10), полученным по результатам исследования процесса эмульгирования ЗМЖ с эмульгатором.

В таблице 3.5 приведены значения коэффициентов полиномов (9) и (10).

Таблица 3.5 – Значения коэффициентов полиномов (9) и (10)

Заменитель молочного жира	Значение Y в центре плана	Коэффициенты, характеризующие степень влияния факторов X_i на функцию отклика Y				Коэффициенты, характеризующие степень влияния взаимодействий i-го и j-го факторов на функцию Y					
	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_{12}	b_{13}	b_{14}	b_{23}	b_{24}	b_{34}
без эмульгатора	0,137	0,089	-0,013	0,020	0,003	0,000	0,002	0,010	-0,007	0,005	0,003
с эмульгатором	0,156	0,081	-0,011	-0,040	-0,004	-0,005	-0,014	0,004	0,016	0,006	0,005

Сравнение средних значений функций показывает, что при эмульгировании ЗМЖ с эмульгатором получаются менее устойчивые эмульсии (b_0 = 0,156), чем при эмульгировании ЗМЖ без эмульгатора (b_0 = 0,137). Причем присутствие эмульгатора не сказывается на степени влияния концентрации ЗМЖ (X_1) и температуры эмульгирования (X_2), но кардинальным образом сказывается на характере влияния фактора X_3 – интенсивности эмульгирования.

Если без эмульгатора увеличение интенсивности механического воздействия при увеличении числа оборотов диспергатора от 9100 до 20500 об/мин вызывало снижение устойчивости эмульсий (b_3 = +0,02), то в присутствии эмульгатора направленность влияния этого фактора меняется (b_3 = - 0,04). Это значит, что при эмульгировании ЗМЖ с эмульгатором увеличение числа оборотов диспергатора в исследованном диапазоне способствует получению более устойчивой эмульсии, что можно объяснить следующим.

При отсутствии эмульгатора, когда в эмульгировании жира принимают участие только белки обезжиренного молока, снижение устойчивости эмульсии при высокой интенсивности обработки связано с эффектом

механического разрушения оболочек жировых глобул, которые не восстанавливаются или восстанавливаются медленно, т.к. адсорбция белков на поверхности жировых капель должна произойти извне из водной среды.

Если же в ЗМЖ присутствует низкомолекулярный эмульгатор, то при механическом разрушении жировых глобул при интенсивном перемешивании дополнительное действие эмульгатора изнутри жировой глобулы стабилизирует ее форму. При этом получаются меньшие по размеру жировые глобулы по сравнению с эмульсией ЗМЖ без эмульгатора, что повышает седиментационную устойчивость эмульсии [88, 119, 120].

Кроме того, присутствие в эмульсии ЗМЖ без эмульгатора крупных жировых глобул предполагает бóльшую вероятность их разрушения при механическом воздействии. Вследствие этого динамическое равновесие между эмульгированием и деэмульгированием сдвигается в сторону деэмульгирования.

Таким образом, исследование влияния технологических факторов эмульгирования на стабильность эмульсий и математическая обработка полученных результатов выявили в исследованных диапазонах варьирования факторов достоверную зависимость стабильности эмульсий от концентрации ЗМЖ в обезжиренном молоке и продолжительности эмульгирования, слабую зависимость от температуры эмульгирования и достоверную, но неоднозначную зависимость от интенсивности эмульгирования ЗМЖ с эмульгатором и без эмульгатора.

Для исследованного диапазона изменения факторов установлено, что чем больше концентрация ЗМЖ в смеси с обезжиренным молоком, тем ниже стабильность получаемой эмульсии, что желательно, т.к. это увеличивает вероятность образования большего количества доступного жира в структуре продукта. Кроме того установлено достоверное снижение стабильности эмульсий при снижении интенсивности эмульгирования (если ЗМЖ содержит в составе эмульгатор); при увеличении интенсивности и уменьшении продолжительности эмульгирования (если ЗМЖ не содержит в

составе эмульгатора), что необходимо учитывать с целью увеличения количества доступного жира в сырных продуктах.

Отмеченную слабую связь между температурой эмульгирования и стабильностью получаемой эмульсии можно обозначить как тенденцию к увеличению стабильности при повышении температуры от 45 до 65 °С. Очевидно, это связано с усилением денатурационных изменений сывороточных белков, которые при разворачивании своих молекул под действием температуры становятся более поверхностно активными. А при использовании ЗМЖ с эмульгатором нельзя исключать и тот факт, что при 65 °С моно- и диглицериды жирных кислот переходят в жидкое состояние, что, по-видимому, отражается на их эмульгирующей способности.

3.3 Исследование жировой фазы нормализованных молочных и молочно-растительных смесей

Для производства сыров с нормируемой массовой долей жира составляются нормализованные по жиру молочные смеси из цельного и обезжиренного молока в определенных соотношениях.

В таблице 3.6 представлены результаты определения количества свободного жира в нормализованных по жиру смесях из цельного и обезжиренного молока, направляемых на производство сыров с массовой долей жира в сухом веществе 45 %. Массовую долю свободного жира измеряли после пастеризации при 70 °С и охлаждения до температуры свертывания 34 °С при постоянном перемешивании механическими мешалками в сыродельных ваннах.

Из полученных данных следует, что в нормализованных по жиру смесях, составленных из цельного и обезжиренного молока, массовая доля свободного жира может составлять от 0,06 % до 0,014 % (в среднем 0,10±0,03 %). По отношению к общему жиру в смеси это составляет от 2,2 %

до 5,2 % (в среднем 3,5±1,1 %).

Таблица 3.6 - Содержание свободного жира в нормализованных по жиру молочных смесях перед сычужным свертыванием

Повторности, №	Массовая доля жира, %	Массовая доля свободного жира, %	
		в смеси	в жировой фазе смеси
1	2,7	0,14	5,2
2	2,7	0,11	4,1
3	2,8	0,06	2,2
4	2,6	0,07	2,7
5	3,0	0,10	3,3
Ср.	2,8±0,14	0,10±0,03	3,5±1,1

При производстве сырных продуктов со 100 % заменой молочного жира на растительные жиры составляются смеси из обезжиренного молока и эмульсии ЗМЖ, полученной при эмульгировании в обезжиренном молоке, (молочно-растительные смеси).

Для проведения эксперимента эмульсии ЗМЖ готовили непосредственно перед смешиванием с обезжиренным молоком. Эмульгирование проводили при температуре 65 °С в течение 3 мин, число оборотов ротора диспергатора – 91000 об/мин.

Смеси составляли из расчета получения сырных продуктов с массовой долей жира в сухом веществе 45%. Приготовленные смеси пастеризовали при температуре 70 °С, а затем охлаждали до температуры свертывания 34 °С при перемешивании механическими мешалками в сыродельных ваннах. После этого отбирали пробы для определения массовой доли свободного жира.

Контрольными показателями для сравнения полученных результатов были средние значения массовой доли свободного жира в молочных смесях из цельного и обезжиренного молока, предназначенные для изготовления сыров с массовой долей жира в сухом веществе 45 %. Результаты представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Массовая доля свободного жира в молочно-растительных смесях перед сычужным свертыванием

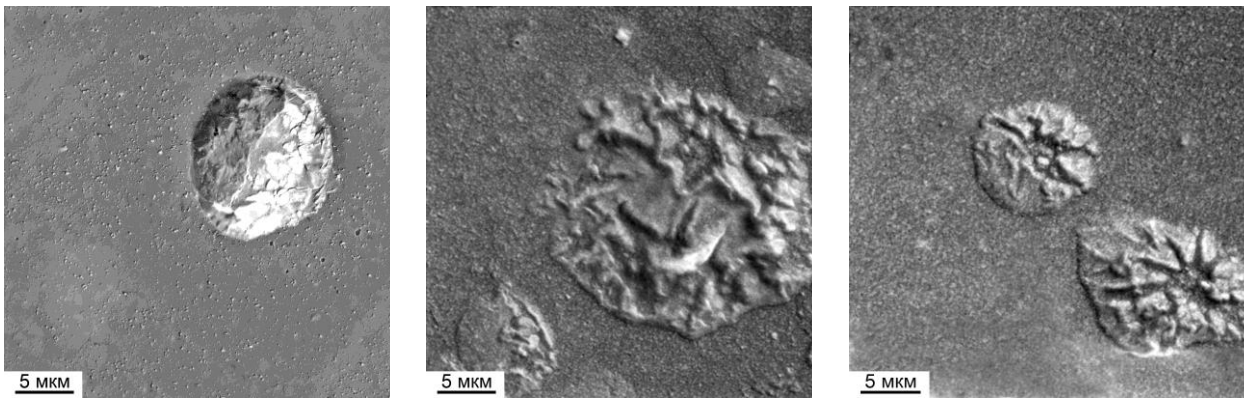
№	Состав смеси	Массовая доля жира, %	Массовая доля свободного жира, %	
			в смеси	в жировой фазе смеси
1	цельное молоко + обезжиренное молоко (контроль)	2,8±0,1	0,07±0,03	2,5±0,1
2	обезжиренное молоко + эмульсия ЗМЖ без эмульгатора	2,9±0,1	0,51±0,07	17,6±0,6
3	обезжиренное молоко + эмульсия ЗМЖ с эмульгатором	3,0±0,1	0,64±0,09	21,3±1,2

Анализ полученных результатов показывает, что по сравнению с контрольной смесью из цельного и обезжиренного молока (№ 1) в смесях с эмульсиями ЗМЖ после пастеризации и охлаждения при перемешивании количество свободного жира было больше: в 7 раз, если использовался ЗМЖ без эмульгатора (№ 2), и в 9 раз, если использовался ЗМЖ с эмульгатором (№ 3). Это подтверждает ранее сделанные выводы о дестабилизирующем действии эмульгатора на оболочки жировых глобул.

Следует отметить, что при образовании геля из растительно-молочной смеси в состоянии покоя в течение 40-50 мин на его поверхности визуально наблюдался тонкий слой из эмульсии ЗМЖ, не содержащего эмульгатора. В сыродельных ваннах с молочной смесью и с молочно-растительной смесью с ЗМЖ с эмульгатором, этого не наблюдалось. Очевидно, что наблюдаемый отстой жира связан с более крупным размером глобул в эмульсии ЗМЖ без эмульгатора (рисунок 3.3 А), которые быстрее поднимаются к поверхности до того, как образовалась связная структура геля. Кроме того, присутствие большего количества свободного жира, гидрофобизирующего поверхность жировых глобул, также способствует снижению устойчивости эмульсии.

Анализ электронно-микроскопических фотографий жировых глобул в смесях для выработки сыра и сырных продуктов (рисунок 3.3) показывает, что в отличие от глобулы молочного жира (рисунок 3.3 А), которая имеет

типичный для молока размер и вид, глобулы ЗМЖ имеют другую морфологию.



А Б В

Рисунок 3.3 - Электронно-микроскопические фотографии микроструктуры жировой фазы смесей для выработки сыров (А) и сырных продуктов (Б, В):
А - смесь из цельного и обезжиренного молока (контроль);
Б - смесь из обезжиренного молока и эмульсии ЗМЖ без эмульгатора;
В - смесь из обезжиренного молока и эмульсии ЗМЖ с эмульгатором.
Увеличение 6500^{x}

Так, в смеси из обезжиренного молока и эмульсии ЗМЖ без эмульгатора (рисунок 3.3 Б) жировые глобулы имеют больший размер, «сморщенную» оболочку, не имеют характерной правильной формы. Присутствие эмульгатора в жировой фазе смеси проявляется в уменьшении размеров жировых глобул, они имеют вид, близкий к сферическому (рисунок 3.3 В). Оболочки на их поверхности также имеют выпуклости и впадины.

Наблюдаемые изменения поверхности глобул ЗМЖ (появление неровностей, выпуклостей и впадин) в сравнении с оболочками глобул в свежеприготовленной эмульсии (рисунок 3.2 Б), можно объяснить денатурационными изменениями конформации белковых молекул под влиянием высокой температуры при пастеризации смесей.

Таким образом, проведенные исследования показали, что как жировые глобулы молока, так и жировые глобулы ЗМЖ чувствительны к внешним

физическим, воздействиям. Стабильность жировых глобул ЗМЖ зависит от параметров эмульгирования. Присутствие низкомолекулярного эмульгатора в ЗМЖ оказывает существенное влияние на процесс эмульгирования, морфологию образующихся оболочек и количество свободного жира в эмульсиях и их смесях с обезжиренным молоком, идущих на производство сырных продуктов.

4 Исследование влияния параметров обработки сырного зерна при производстве сыров и сырных продуктов на доступность жира в его структуре

Трансформация молочной смеси в сыр, а молочно-растительной смеси – в сырный продукт происходит через стадии получения промежуточных продуктов, среди которых сырное зерно представляет собой первый твердообразный объект, получаемый путем обезвоживания геля, полученного сычужным свертыванием нормализованных по жиру смесей. Этот процесс предусматривает разрезку геля и удаление из него лишней влаги вследствие синерезиса, который интенсифицируется нагреванием смеси зерна с сывороткой (второе нагревание) при постоянном перемешивании. Температура и продолжительность второго нагревания, а также размер получаемого сырного зерна являются важными параметрами, влияющими на плотность его структуры и доступность в ней жира.

Массовую долю доступного жира в зерне сыров и сырных продуктов определяли в пробах в виде целых сырных зерен, оценивая тем самым проницаемость оболочки зерен, и в виде пластинок толщиной 1,0±0,2 мм, вырезанных по диаметру из середины зерен, оценивая этим доступность жира внутри зерна.

4.1 Влияние параметров обработки сырного зерна при производстве сыров на количество доступного жира в его структуре

С целью установления влияния технологических параметров обработки сырного зерна при производстве сыров на количество доступного жира в его структуре был проведен эксперимент, объектами которого было сырное зерно сыров четырех видов, различающихся технологиями изготовления, в том числе на стадии получения сырного зерна – таблица 4.1.

Таблица 4.1 - Технологические параметры получения сырного зерна

Наименование сыра	Температура второго нагревания, °С	Продолжительность второго нагревания, мин	Продолжительность обработки после нагревания, мин	Размер зерна, мм
Голландский	38-42	15±5	40±20	5±1
Российский	41-43	30±10	40±10	6±1
Юбилейный	47-48	35±5	45±15	3±1
Италико	I стадия - 45 II стадия – 55-56	I стадия - 15±5 II стадия – 15±5	20±5	3±1

В таблице 4.2 представлены результаты определения массовой доли доступного жира в сырном зерне исследованных сыров, из которых следует, что технологические параметры получения сырного зерна при производстве сыров разных видов существенно влияют на доступность жира в его структуре.

Таблица 4.2 - Результаты определения массовой доли доступного жира в сырном зерне сыров различных видов (% от общей массовой доли жира)

Наименование сыра	Доступность жира через оболочку зерна, %	Доступность жира во внутренней структуре зерна, %
Голландский	54,7±3,8	83,1±2,8
Российский	76,5±2,9	84,0±1,8
Юбилейный	31,7±2,5	92,3±3,2
Италико	69,9±3,4	96,4±3,5

При постановке и обработке сырного зерна на его поверхности образуется оболочка - слой белковой матрицы, более плотный, чем белковая структура внутри зерна. Низкая температура второго нагревания у сыров «Голландский» и «Российский», по-видимому, способствует получению достаточно проницаемой оболочки, через которую может быть извлечено от 50 до 80 % от общей массовой доли жира. Внутри зерен доступность жира в этих сырах была на уровне 80-85 %.

Наиболее плотная оболочка с низкой проницаемостью была отмечена у

сыра «Юбилейный», т.к. количество доступного жира в целых сырных зернах составляла около 30 %. Внутри зерен доступность жира была высокой и составляла 89-96 %. Учитывая, что продолжительность второго нагревания и обработки после нагревания зерна сыра «Юбилейный» была такой же, как и у Российского сыра, можно сделать вывод, что главным фактором влияния на уплотнение оболочки сырного зерна является повышение температуры во время второго нагревания до 47-48°С. При этом происходит более интенсивное обезвоживание поверхностных слоев зерна, которое способствует образованию оболочки с низкой проницаемостью для жира.

В технологии сыра «Италико» предусмотрен ступенчатый режим второго нагревания: на первой стадии – до температуры 45°С с выдержкой 15 мин, на второй стадии – до температуры 55-56°С с выдержкой 15 мин. Продолжительность обработки зерна после второго нагревания была меньше в два раза по сравнению с другими сырами. Такие режимы обеспечили получение сырного зерна у сыра «Италико» с проницаемостью оболочки такой же, как и у сыров с низкой температурой второго нагревания («Голландский» и «Российский»), но с наиболее высокой доступностью жира во внутренней структуре зерна (93-99 %).

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что на стадии получения сырного зерна при производстве сыров в структуре жировой фазы происходят глобальные перестройки, в результате которых доступность жира по сравнению с нормализованной смесью резко повышается.

Количество доступного жира в зерне зависит от температуры и продолжительности второго нагревания. При низкой температуре (38-45 °С) на поверхности зерна формируется оболочка снижающая доступность жира по сравнению с доступностью жира внутри зерна в 1,1-1,5 раза. При высокой температуре второго нагревания (47-48 °С) образуется более плотная оболочка, снижающая доступность жира в сырном зерне в 3 раза. Использование ступенчатого нагрева зерна (45 °С, 15 мин и 55 °С 15 мин)

при сокращении в два раза продолжительности обработки после второго нагревания позволяет получить сырное зерно с такой же проницаемостью оболочки, как и у сыров с низкой температурой второго нагревания, но с более высокой доступностью жира внутри зерна, близкой к 100 %.

4.2 Влияние эмульгаторов в составе ЗМЖ и параметров обработки сырного зерна при производстве сырных продуктов на доступность жира в его структуре

Предметом исследования было зерно сырных продуктов, изготовленных по технологии сыра «Голландский», с полной заменой молочного жира на ЗМЖ ЭКОЛАКТ TF 1403-33 (без эмульгатора) и ЭКОЛАКТ TF 1403-33 ЭК (с эмульгатором).

Результаты определения количества доступного жира в зерне сырных продуктов в сравнении с зерном сыра «Голландский» представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Массовая доля доступного жира в сырном зерне (% от общей массовой доле жира)

Сырное зерно	Доступность жира через оболочку зерна, %	Доступность жира во внутренней структуре зерна, %
из нормализованной по жиру молочной смеси (контроль)	54,7±2,8	83,1±2,8
из смеси обезжиренного молока и эмульсии ЗМЖ без эмульгатора	20,8±1,6	37,8±4,3
из смеси обезжиренного молока и эмульсии ЗМЖ с эмульгатором	25,4±3,1	48,7±0,4

В отличие от зерна сыра «Голландский» в зерне сырных продуктов с ЗМЖ отмечается уменьшение доступности жира как через оболочку (в целом зерне), так и во внутренней структуре (пластинки, вырезанные из середины зерна по диаметру). Присутствие эмульгатора в ЗМЖ увеличивает

доступность жира, но не настолько, чтобы приблизиться по этому показателю к контролю – зерну из молочного сырья.

Полученные данные подтверждают ранее сделанные выводы о роли низкомолекулярного эмульгатора в формировании структуры жировой фазы, согласно которым эмульгатор способствует «разрыхлению» оболочки жировых глобул, что, по-видимому, является причиной повышения их проницаемости и увеличения доступности жира. При использовании ЗМЖ без эмульгатора белковые оболочки жировых глобул имеют бóльшую плотность и, соответственно, меньшие проницаемость и доступность жира.

С целью установления влияния температуры и продолжительности второго нагревания на количество доступного жира в сырном зерне сырных продуктов был проведен эксперимент, в соответствии с которым сырное зерно из смеси обезжиренного молока и эмульсии ЗМЖ ЭКОЛАКТ TF 1403-33 ЭК (с эмульгатором) получали при двух уровнях температуры второго нагревания (38 °С и 55 °С) и двух уровнях выдержки при температуре второго нагревания (10 мин и 45 мин).

Результаты определения доступности жира представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Влияние температуры и продолжительности второго нагревания на массовую долю доступного жира в сырном зерне при производстве сырных продуктов (% от общей массовой доли жира)

Температура второго нагревания, °С	Продолжительность второго нагревания, мин			
	10		45	
	Доступность жира через оболочку зерна, %	Доступность жира во внутренней структуре зерна, %	Доступность жира через оболочку зерна, %	Доступность жира во внутренней структуре зерна, %
38	22,2±0,7	56,1±0,9	12,4±2,0	51,8±0,2
55	7,2±0,2	36,9±1,1	2,0±0,3	54,6±1,0

Из полученных данных следует, что количество доступного жира в зерне зависит как от температуры второго нагревания, так и от продолжительности этой стадии.

Доступность жира в целых зернах зависит от проницаемости их оболочек. Она снижается при увеличении температуры и увеличении продолжительности второго нагревания. Этот результат был ожидаем, т.к. во время второго нагревания происходит уплотнение оболочек зерен тем больше, чем длительней и интенсивней тепловое воздействие.

Во внутренней структуре зерна количество доступного жира было выше, чем в поверхностных слоях. Причем температура второго нагревания при длительной выдержке (45 мин) практически не влияет на доступность жира во внутренней структуре зерна. В тоже время при коротком температурном воздействии (10 мин) значимо сказывается влияние температуры: доступность жира снижается при повышении температуры.

Наибольшая доступность жира (как в поверхностных слоях зерен, так и в их внутренней структуре) была отмечена при низкой температуре второго нагревания (38 °С) и минимальной продолжительности выдержки зерна при этой температуре (10 мин).

Следовательно, для увеличения количества доступного жира необходимо использовать щадящие режимы обработки сырного зерна: непродолжительное по времени второе нагревание с низкой температурой. Однако получаемое при таких условиях зерно не обладает достаточной упругостью и будет пригодно только для мягких сырных продуктов с высокой влажностью. При производстве полутвердых сырных продуктов необходимо получение более сухого сырного зерна.

Таким образом, на этой стадии производства полутвердых сырных продуктов увеличение доступности жира возможно только за счет использования ЗМЖ с эмульгатором.

5 Исследование процесса созревания сыров и сырных продуктов

Технология полутвердых сырных продуктов, как и технология сыров, включает в себя важный этап их изготовления – созревание. Это сложный и длительный процесс, во время которого под влиянием комплекса биохимических, физико-химических, микробиологических факторов происходит биотрансформация составных частей молока с образованием соединений, обуславливающих специфические органолептические показатели продукта. Главную роль в этом играет гидролиз белков (протеолиз), жира (липолиз), лактозы (гликолиз). Присутствие в сырных продуктах жира немолочного происхождения, отличающегося по составу и свойствам от молочного жира, может повлиять на ход процесса созревания и формирование органолептических показателей продукта.

Целью исследований, представленных в данной главе, было установление влияния замены молочного жира на ЗМЖ, в том числе с эмульгатором, на основные процессы, протекающие при созревании полутвердых сырных продуктов в сравнении с сырами. В качестве заменителей молочного жира использовали ЭКОЛАКТ TF 1403-33 (далее – ЗМЖ без эмульгатора) и ЭКОЛАКТ TF 1403-33 ЭК (далее – ЗМЖ с эмульгатором).

5.1 Изменение количества доступного жира

В таблице 5.1 представлены результаты измерения количества доступного жира в структуре полутвердого сыра с низкой температурой второго нагревания в процессе его созревания. За начальную точку наблюдения взята отпрессованная сырная масса, полученная путем формования сырного зерна в виде пласта в сыродельной ванне с последующей разрезкой

пласта на бруски и прессованием брусков в формах.

Таблица 5.1 – Изменение содержания доступного жира при созревании полутвердого сыра с низкой температурой второго нагревания («Голландский»)

Объект исследования	Массовая доля жира, %		
	всего	в т.ч. доступного	
		абс.*	отн.**
Сырная масса после пресса	25,5	20,5±0,2	80,4±0,8
Сыр в процессе созревания (30 суток)	24,8	23,2±0,2	93,5±1,0
Сыр кондиционной зрелости (45 суток)	25,0	23,8±0,3	95,2±0,9
Сыр после 2 месяцев хранения	25,6	25,3±0,2	98,8±1,2

* абс. – «абсолютный» доступный жир (в г на 100 г продукта);
** отн. – «относительный» доступный жир (в г на 100 г жира, содержащегося в продукте).

Анализ полученных результатов показывает явную тенденцию к увеличению количества доступного жира в процессе созревания и хранения сыров. Рассмотрим основные процессы, происходящие в структуре сыров в исследуемый период их производства, в связи с полученными результатами.

Во время прессования происходит склеивание сырных зерен в монолит. При этом происходит их деформация и уплотнение. Структурные различия между оболочками сырных зерен и их внутренней частью сглаживаются. Вследствие этого доступность жира в отпрессованной сырной массе становится больше, чем доступность жира через оболочку отдельных сырных зерен, и меньше, чем доступность жира внутри зерна (см. таблицу 4.2).

В процессе созревания и хранения приоритетная роль в формировании структуры сыра принадлежит биохимическим процессам, в первую очередь, протеолизу, в результате которого происходит пептизация белка, и жир, заключенный ранее в замкнутых областях белковой матрицы, становится более доступным для растворителей.

Жир в процессе созревания подвергается липолизу. Продуктами липолиза являются диглицериды, моноглицериды и свободные жирные кислоты, которые (в частности, моноглицериды) обладают большей

поверхностной активностью, но меньшей стабилизующей способностью, чем белки. Поэтому они способны вытеснять белки с поверхности жировых глобул и в данном случае являются по сути деэмульгаторами [83, 88].

Итоговым результатом действия указанных факторов является увеличение количества доступного жира во время созревания и хранения сыра.

По сравнению с сырами в сырных продуктах, изготовленных по технологии сыра «Голландский» с полной заменой молочного жира на ЗМЖ с эмульгатором и без эмульгатора, массовая доля доступного жира на протяжении всего исследованного срока продолжительностью в 75 суток была ниже, чем в контрольном сыре – рисунок 5.1 .

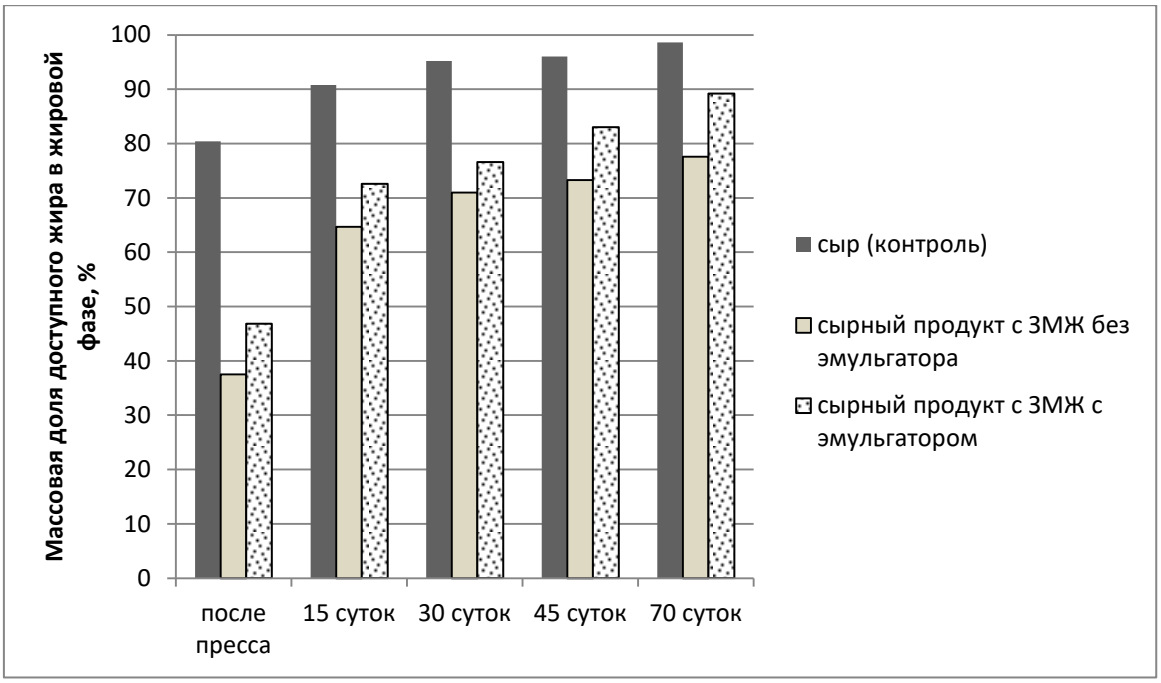


Рисунок 5.1 – Изменение массовой доли доступного жира в структуре сырных продуктов при созревании

В контрольном сыре после пресса доступность жира была на уровне 80 %. Через 30 суток созревания она увеличилась до 95-98 % и после этого стабилизировалась на этом уровне, близком к 100 %.

Наименьшая доступность жира наблюдалась у сырного продукта с ЗМЖ без эмульгатора. По сравнению с ним у сырного продукта с ЗМЖ с эмульгатором количество доступного жира было выше на 5-10 %. Однако это не обеспечило достижения уровня доступности жира, наблюдаемого в

контрольном сыре. Так, к моменту достижения кондиционной зрелости (45 сут.) в контрольном сыре массовая доля доступного жира составляла 95 %, в сырном продукте с ЗМЖ без эмульгатора – около 75 %, в сырном продукте с ЗМЖ с эмульгатором – около 83 – 85 %.

Следует ожидать, что более высокая доступность жира в сырном продукте с ЗМЖ с эмульгатором является благоприятным условием для протекания биохимических процессов, необходимых для созревания сырной массы, в первую очередь, для гидролиза и окисления жира, в результате которых образуются продукты, участвующие в формировании органолептических показателей.

5.2 Гидролиз и окисление жира

Гидролиз и окисление жира являются звеньями одной цепи превращений, происходящих с жиром под действием липолитических ферментов – липаз, которые вызывают гидролитическое расщепление триглицеридов жира по сложноэфирной связи с образованием свободных жирных кислот и дальнейшем их окислением до перекисей, а затем до альдегидов, кетонов, оксикислот и др. соединений [123].

Вещества, образующиеся в результате ферментативного гидролиза и окисления жира, играют важную роль в формировании вкуса и аромата сыров и сырных продуктов. В зависимости от их количества и соотношения может наблюдаться как хороший сырный вкус и аромат с различной степенью выраженности, так и признаки окислительной порчи, если образуется большое количество свободных жирных кислот, придающих неприятный вкус, запах и ухудшающих другие характеристики.

Процесс накопление свободных жирных кислот является причиной повышения кислотности жировой фазы продукта, а его интенсивность может служить фактором оценки сроки годности продукта.

Отработанные годами технологии производства различных видов сыров обеспечивают условия для достижения в определенные сроки необходимого уровня накопления продуктов гидролиза жира, формирующих желаемый вкусовой букет. При переносе параметров технологий производства сыров на технологии сырных продуктов с ЗМЖ следует ожидать изменений в ходе процесса липолиза, т.к. жировая фаза сырных продуктов существенно отличается от жировой фазы сыров составом и структурной организацией, которая определяет доступность жира для гидролитических ферментов. При этом, как было показано выше, присутствие эмульгатора играет важную роль.

С целью установления влияния эмульгатора (моно- и диглицеридов жирных кислот) на процесс накопления свободных жирных кислот и окисление жира были проведены измерения кислотности и массовой доли окисленных веществ в жировой фазе сырных продуктов в процессе созревания и хранения.

На рисунке 5.2 представлены результаты исследования кислотности жировой фазы сырных продуктов с ЗМЖ, содержащим (№ 3) и не содержащим (№2) в своем составе эмульгатор, в сравнении с сыром из молочного сырья (№ 1) в процессе созревания и хранения.

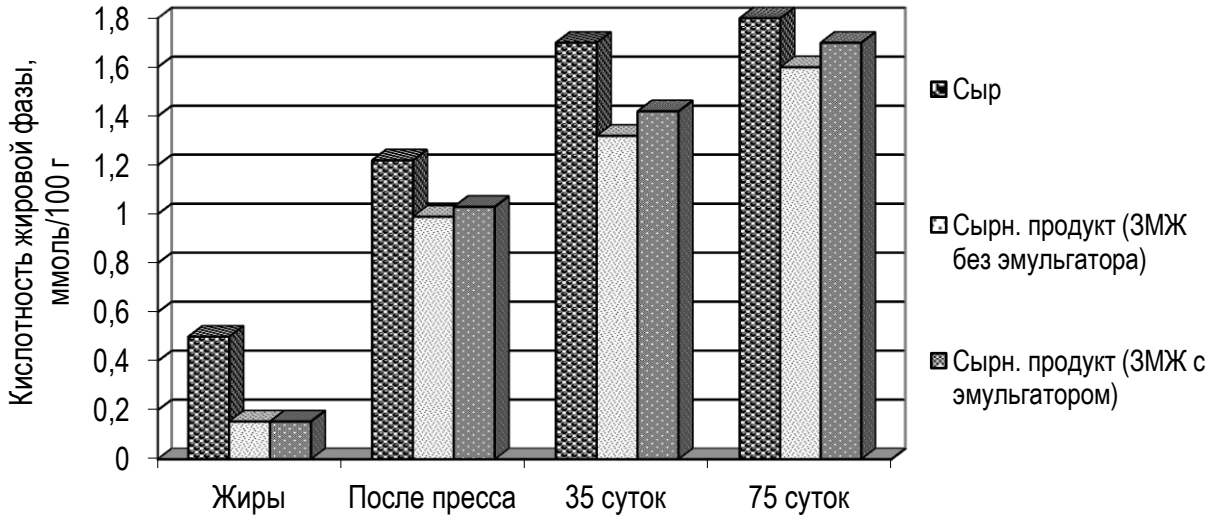


Рисунок 5.2 – Изменение кислотности жировой фазы сырных продуктов при созревании и хранении

В качестве начальной точки отсчета представлены значения кислотности ЗМЖ, использованных при производстве сырных продуктов, и среднее значение кислотности молочного жира.

Как следует из представленных данных, стартовая кислотность была выше в молочном жире (около 0,5 ммоль/100 г), чем в ЗМЖ (0,15±0,03 ммоль/100 г – одинаково для ЗМЖ с эмульгатором и без эмульгатора). Это определило более высокий уровень кислотности жировой фазы в контрольном сыре не протяжении всего процесса изготовления и хранения.

В сырных продуктах с ЗМЖ с эмульгатором (№ 3) после прессования сырной массы наметилась тенденция к увеличению кислотности жировой фазы по сравнению с № 2 без эмульгатора на 0,04±0,03 ммоль/100г. Более значимые различия наблюдались в 35 и в 75 суток созревания (на 0,10±0,03 ммоль/100г).

Соотнеся полученные результаты с массовой долей доступного жира (рисунок 5.1), которого больше в сырном продукте с ЗМЖ с эмульгатором (№ 3), можно предположить, что именно с этим связана тенденция к более активному процессу гидролиза жира в сырном продукте № 3.

Следует отметить, что сырный продукт № 3, где присутствовал эмульгатор, аналогичен контрольному сыру из молочного сырья по общему характеру зависимости прироста кислотности жировой фазы от времени, которая может быть описана полиномиальной зависимостью второй степени - рисунок 5.3. В отличие от него сырный продукт № 2 с ЗМЖ без эмульгатора показал практически постоянный темп прироста кислотности жировой фазы (0,0081 ммоль/100 г в сутки), характер изменения которой во времени описывается линейной зависимостью.

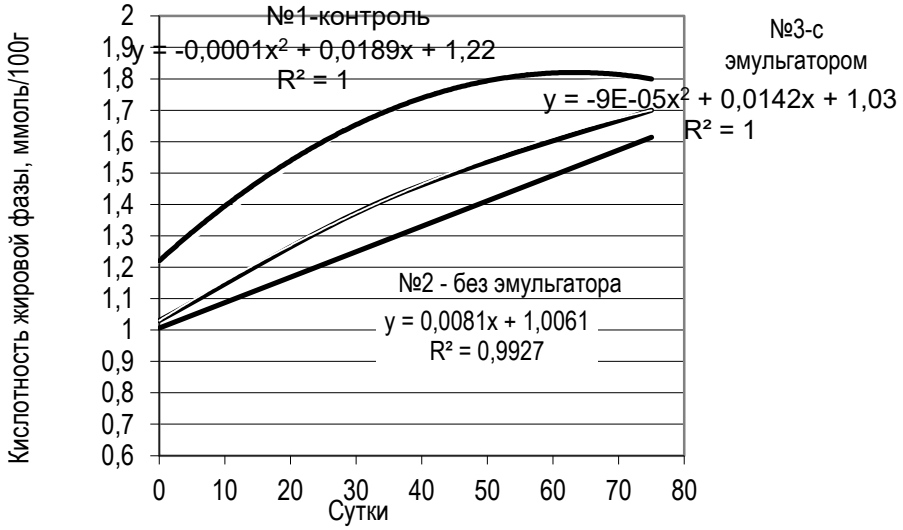


Рисунок 5.3 – Характер изменения кислотности жировой фазы при созревании и хранении

Как и в случае с кислотностью жировой фазы, в молочной жировой фазе контрольного сыра массовая доля окисленных веществ была больше, чем в жировой фазе сырных продуктов, представленной заменителями молочного жира в виде композиции растительных жиров – рисунок 5.4.

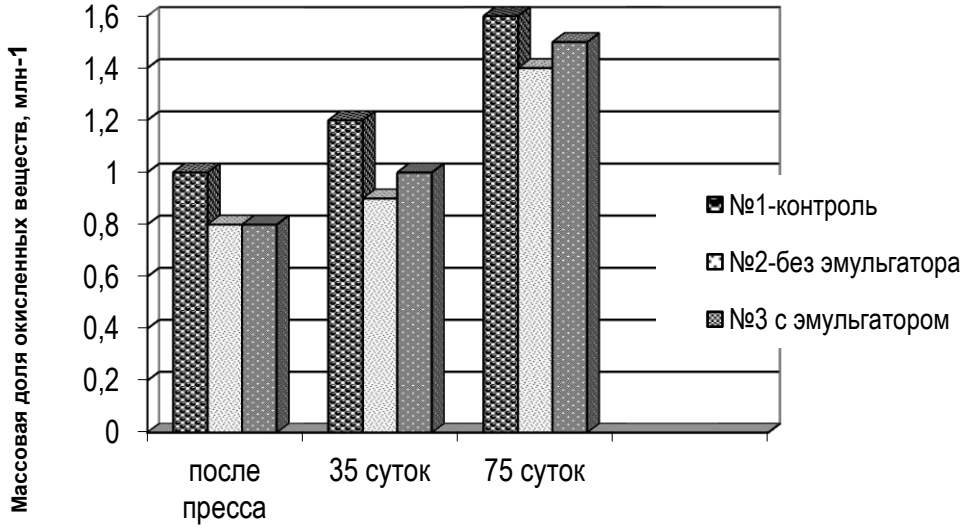


Рисунок 5.4 - Изменение массовой доли окисленных веществ в жировой фазе сырных продуктов при созревании и хранении

Одинаковая разница в 0,2 млн$^{-1}$ между контролем (№1) и обоими опытными сырными продуктами (№2 и №3) наблюдалась сразу после

прессования сырных масс. В 35-суточном возрасте такая же разница между контролем и сырным продуктом с ЗМЖ с эмульгатором (№ 3) сохранилась, а между контролем и сырным продуктом с ЗМЖ без эмульгатора (№ 2) увеличилась до 0,3 млн$^{-1}$.

После месяца хранения (в 75 суток) разница между контролем и сырным продуктом с ЗМЖ с эмульгатором (№ 3) сократилась до 0,1 млн$^{-1}$, а между контролем и сырным продуктом с ЗМЖ без эмульгатора (№ 2) - до 0,2 млн$^{-1}$.

Таким образом, при одинаковых стартовых значениях в начале созревания (после пресса) жировая фаза сырного продукта с ЗМЖ с эмульгатором в большей степени подвергалась окислительным процессам по сравнению с жировой фазой сырного продукта с ЗМЖ без эмульгатора. Очевидно, что это тоже связано с большей доступностью жира для окислителей в сырном продукте, содержащем в жировой фазе эмульгатор.

Следует также отметить, что изначально низкие по сравнению с молочным жиром кислотность и массовая доля окисленных веществ в жировой фазе сырных продуктов может быть связана с присутствием в растительных жирах естественных антиокислителей-токоферолов, оказывающих тормозящее влияние на процесс окисления. Это, по-видимому, также внесло свой вклад в развитие процессов, формирующих общий уровень кислотности и окисленности жировой фазы продуктов.

Использование при изготовлении сырных продуктов ЗМЖ, содержащих в своем составе моно- и диглицериды жирных кислот, повышает общий уровень окисленности жировой фазы на 0,1-0,3 млн$^{-1}$ по сравнению с ЗМЖ, не содержащими в своем составе данные эмульгаторы.

5.3 Образование летучих вкусоароматических веществ в жировой фазе

Важное значение в формировании вкуса и аромата сыров и сырных продуктов имеют летучие вкусоароматические вещества, в число которых помимо летучих жирных кислот входят различные карбонильные соединения, альдегиды, кетоны и др., составляющие в совокупности необходимый вкусовой букет продукта. Набор вкусоароматических веществ, образующихся при гидролизе жира, зависит от его жирнокислотного состава.

С целью выявления различий в образовании вкусоароматических веществ при гидролизе и окислении жира в полутвердых сырах и сырных продуктах, а также влияния на этот процесс присутствующих в ЗМЖ эмульгаторов (моно- и диглицеридов жирных кислот) были проведены исследования, результаты которых представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Изменение общего содержания летучих вкусоароматических веществ (нА·с) в жировой фазе сыров и сырных продуктов при созревании

Объекты исследования	Продолжительность созревания, сутки		
	0	45	70
Жировая фаза сыра (молочный жир)	0,030	0,035	0,171
Жировая фаза сырного продукта (ЗМЖ без эмульгатора)	0,020	0,024	0,115
Жировая фаза сырного продукта (ЗМЖ с эмульгатором)	0,022	0,030	0,121

Полученные результаты показывают, что заменители молочного жира изначально содержали меньше вкусоароматических веществ, чем молочный жир. В композицию летучих вкусоароматических веществ ЗМЖ (как с эмульгатором, так и без эмульгатора) входили: этаналь, пропаналь, бутанон-2, пентаналь, масляная кислота, гексанон-2. В молочном жире, кроме перечисленных, дополнительно присутствовали: метанол, изо-бутаналь, бутаналь, бутеналь-2, пропионовая кислота и пентанон-2.

В процессе созревания и хранения в результате липолиза количество вкусоароматических веществ увеличивалось. В стадии кондиционной зрелости в жировой фазе всех объектов количество вкусоароматических веществ увеличилось незначительно (в среднем на 0,005 нА·с). В течение последующих 30 суток произошло существенное увеличение количества вкусоароматических веществ. Наибольший прирост был в молочной жировой фазе сыров: за последний месяц хранения – на 0,136 нА·с, за весь период – на 0,140 нА·с. В сырных продуктах – в 1,5 раза меньше.

Присутствие эмульгатора в используемом ЗМЖ незначительно увеличило количество вкусоароматических веществ в сырных продуктах за весь период наблюдения (на 0,004 нА·с), что можно обозначить лишь как тенденцию.

Следует отметить, что полученные результаты характеризуют только вклад летучих вкусоароматических веществ жира и продуктов его липолиза в общий вкусовой букет исследованных объектов без учета белковой и углеводной составляющих.

5.4 Изменение азотистых веществ

Представленные выше исследования изменения физико-химического и биохимического состояния жира в структуре сырных продуктов в процессе созревания и хранения показывают его важную роль в формировании органолептических показателей готового продукта. Однако жировой компонент структуры сырных продуктов нельзя рассматривать изолированно от других компонентов состава, которые также подвергаются биохимическим изменениям с образованием продуктов, влияющих на органолептические показатели. В первую очередь к ним следует отнести белок.

Под влиянием протеолитических ферментов молочнокислых микроорганизмов белки сырной массы гидролизуются с образованием многочисленных азотистых соединений, в том числе растворимых в воде.

Количество водорастворимых азотистых соединений непрерывно растет по мере созревания продукта и этот показатель служит ориентиром для оценки степени зрелости сыров.

Растворимые азотистые соединения включают в себя как растворимые в воде белковые вещества, так и небелковые соединения – смесь полипептидов с различной молекулярной массой, свободные аминокислоты, аммиак и др. По количеству небелковых азотистых соединений судят о глубине гидролиза белков - протеолиза. В мягких сырах с непродолжительным сроком созревание среди продуктов гидролиза белка преобладают полипептиды, а в полутвердых и твердых – аминокислоты и аммиак [123].

Процесс протеолиза в сырных продуктах оценивали по изменению количества азотистых веществ (общего азота, растворимого белкового азота и растворимого небелкового азота) в сырных продуктах, изготовленных из смеси обезжиренного молока с ЗМЖ без эмульгатора и с эмульгатором (дистиллированными моно- и диглицеридами жирных кислот) в сравнении с сыром из молочного сырья – рисунок 5.5.

Как следует из полученных результатов, в процессе созревания и хранения во всех исследованных объектах идет процесс накопления растворимых продуктов распада белка.

Сравнение количества образующегося растворимого азота, как белкового, так и небелкового, показало отсутствие различий в кинетике накопления этих продуктов в сырных продуктах с ЗМЖ без эмульгатора № 2 и с эмульгатором № 3. Следовательно, присутствие эмульгатора в жировой фазе сырных продуктов не влияет на протеолиз белка.

По сравнению с сыром из молочного сырья № 1 в сырных продуктах отмечается некоторая заторможенность этого процесса. Так, если в контроле прирост растворимых продуктов распада белка в целом за весь период наблюдения в среднем составил 2,5-2,7 % за 10 суток, то в сырных продуктах прирост растворимых азотистых веществ в среднем за каждые 10 суток был на уровне 1,5-1,8 %.

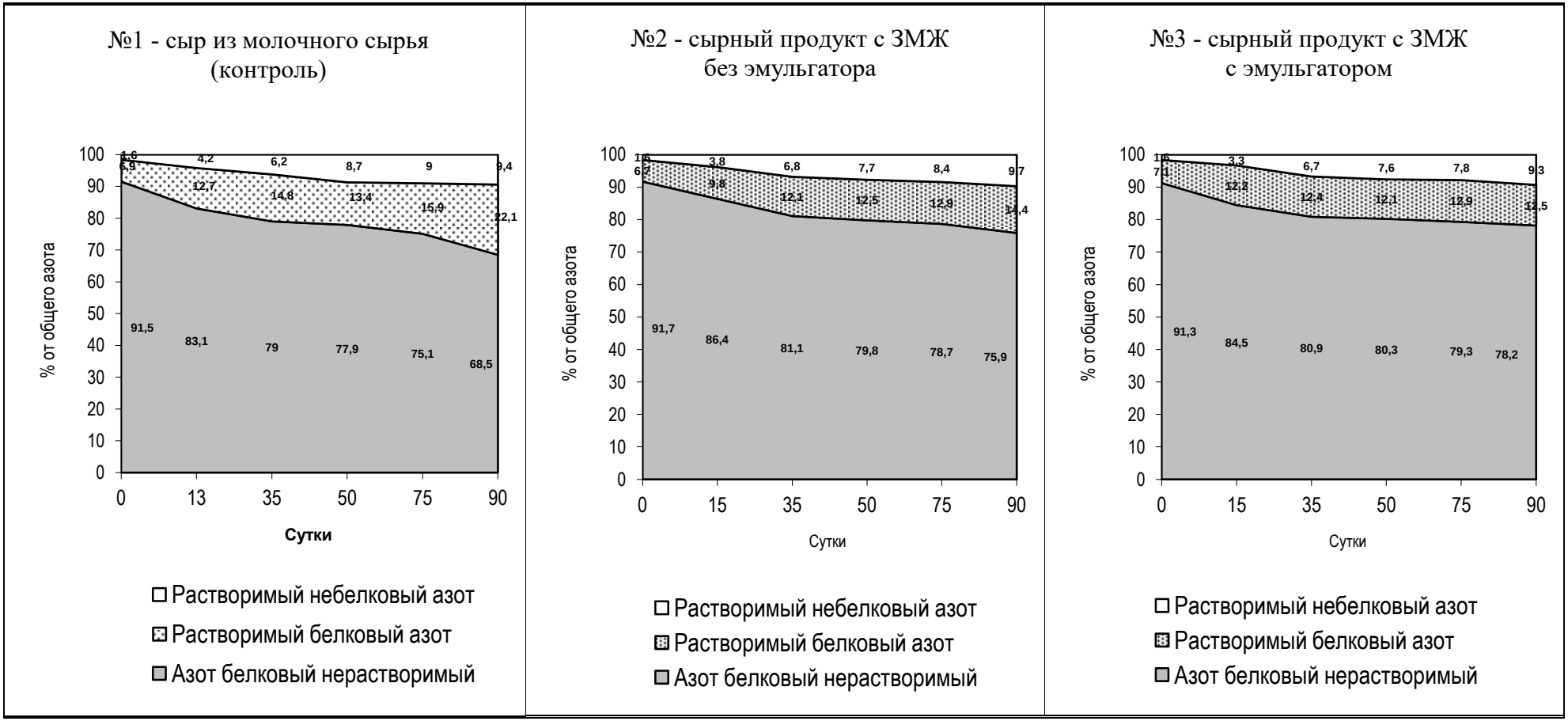


Рисунок 5.5 – Соотношение между фракциями азотистых соединений в процессе созревания и хранения полутвердых сыров и сырных продуктов

98

Причем в контрольном сыре № 1 процесс образования растворимых белковых азотистых веществ проходил практически с одинаковой интенсивностью на протяжении всех 90 суток наблюдения, а процесс образования растворимых небелковых азотистых веществ был более интенсивен на протяжении 45-50 суток созревания, после чего при последующем хранении он был сильно заторможен.

В отличие от контроля в сырных продуктах № 2 и № 3 более интенсивное образование растворимых азотистых веществ (как белковых, так и небелковых) прекратилось в первые 35-40 суток созревания. Это отразилось на степени зрелости сырных продуктов, которую определяли как отношение общего растворимого азота к общему азоту в процентах – рисунок 5.6.

Степень зрелости обоих сырных продуктов к концу созревания (45-50 суток) была ниже по сравнению с контрольным сыром из молочного сырья на 2 %. Различий между сырными продуктами с эмульгатором и без эмульгатора в жировой фазе отмечено не было.

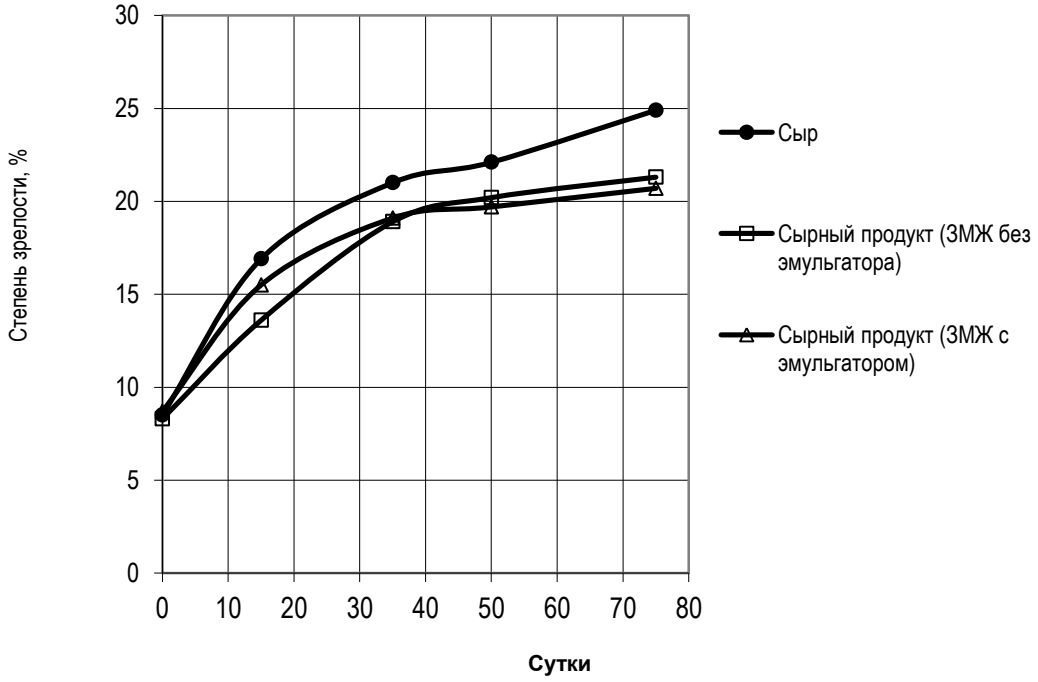


Рисунок 5.6 - Изменение степени зрелости сырных продуктов в процессе созревания и хранения

Следовательно, присутствие эмульгатора в составе ЗМЖ не влияет на протеолиз при созревании сырных продуктов. Некоторая заторможенность протеолиза в сырных продуктах по сравнению с сыром, возможно, является следствием изменения белковой структуры в результате участия в ее построении жировых глобул ЗМЖ, покрытых оболочками из белков обезжиренного молока.

5.5 Изменение массовой доли лактозы и pH

Лактоза является основным питательным субстратом для молочнокислых микроорганизмов, которые сбраживают ее с образованием различных продуктов, играющих важную роль в формировании вкуса и консистенции сыра. Молочнокислые микроорганизмы, вносимые в смесь в виде закваски, являются основной частью необходимой микрофлоры любого вида сыра и выполняют следующие функции:

- ферментные системы микроорганизмов воздействуют на лактозу, белок, жир, вызывая их гидролиз с образованием продуктов, формирующих специфический вкус, запах и консистенцию продукта;

- создают условия, подавляющие или ингибирующие рост технически вредной и патогенной микрофлоры;

- ускоряют синерезис молочных гелей, повышая активную кислотность сырной массы и сыворотки [126-128].

Гидролиз лактозы («молочнокислое брожение») начинается в молоке сразу после внесения в него закваски молочнокислых бактерий и продолжается во время образования и обработки геля и сырного зерна, в процессе прессования сырной массы и во время ее последующего созревания. Об интенсивности этого процесса судят по количеству лактозы, оставшейся в сырной массе в данный момент времени.

Результаты определения массовой доли лактозы в сырных продуктах и

сыре из молочного сырья (контроль) представлены на рисунке 5.7.

Из представленных данных следует, что процесс активного сбраживания лактозы происходит во время комплекса последовательно выполняемых технологических операций, направленных на преобразование смесей в отпрессованную сырную массу. В результате в сырных массах после прессования по сравнению с исходными смесями массовая доля лактозы уменьшилась в 4,5-5,5 раза.

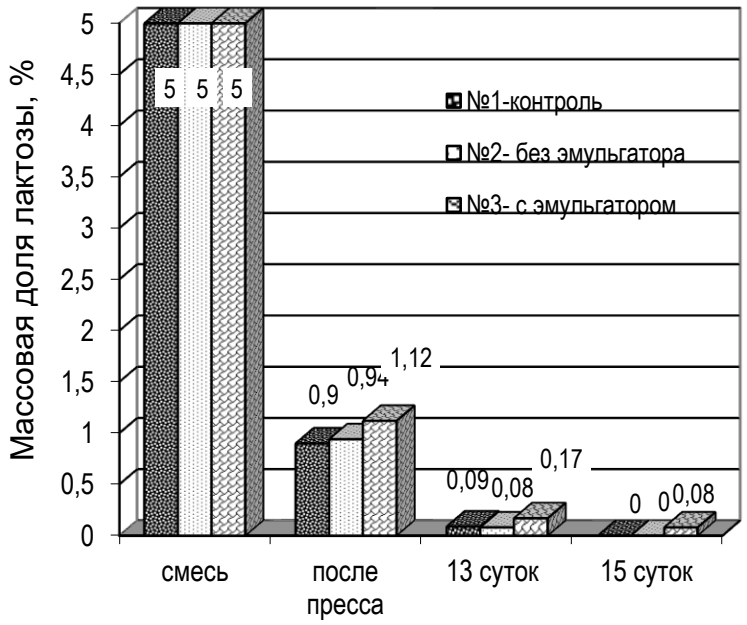


Рисунок 5.7 – Изменение массовой доли лактозы

Причем в сырном продукте № 2 с ЗМЖ без эмульгатора массовая доля лактозы была практически такой же, как в контроле (№ 1), а в сырном продукте № 3 с ЗМЖ с эмульгатором после пресса было на 0,2 % больше лактозы, чем в № 1 и № 2. В процессе последующего созревания в течение 13 суток в контрольном сыре № 1 и сырном продукте № 2 без эмульгатора содержание лактозы снизилось до уровня 0,08-0,09 %, а в сырном продукте № 3 – до 1,12 %. На 15 сутки созревания в контрольном сыре № 1 и сырном продукте № 2 с ЗМЖ без эмульгатора лактоза полностью исчезла, а в сырном продукте № 3 ее количество осталось на уровне 0,08 %.

Таким образом, присутствие эмульгатора - моно- и диглицеридов жирных кислот несколько тормозит процесс сбраживания лактозы. Можно предположить, что причиной этого является некоторое снижение активности воды вследствие проявления моноглицеридами водосвязывающих свойств, что, в свою очередь, отражается на активности функционирования молочнокислых микроорганизмов. Вместе с тем наблюдаемые различия следует расценить как тенденцию, т.к. они находятся на границах интервалов допускаемой погрешности метода (±0,1 %).

Количество образующейся молочной кислоты, являющейся основным продуктом гидролиза лактозы, а также состояние белков во многом определяет величину активной кислотности сыра, по которой также можно судить о развитии процесса молочнокислого брожения во время изготовления и хранения продукта.

Изменение активной кислотности объектов исследования в процессе созревания и хранения представлено на рисунке 5.8.

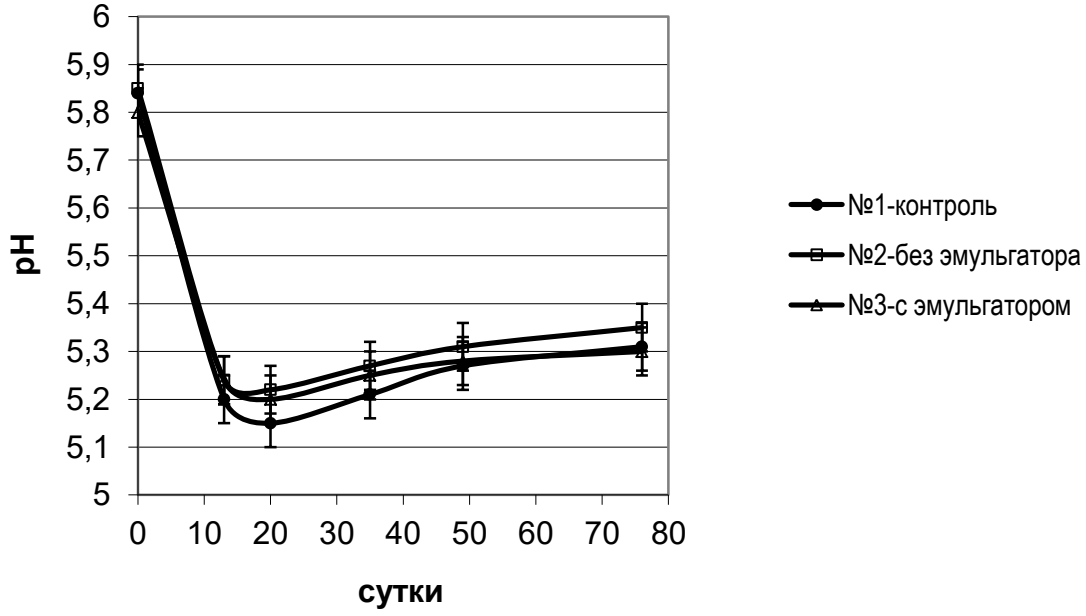


Рисунок 5.8 – Изменение pH сырных продуктов при созревании и хранении

Из представленных данных следует, что характер изменения pH сырных продуктов такой же, как и в контрольном сыре из молочного сырья.

Некоторые отличия в уровнях значений pH несущественны и находятся в пределах допускаемой погрешности метода определения (± 0,06 ед. pH).

5.6 Изменение массовой доли влаги

Изменение массовой доли влаги в сырных продуктах с ЗМЖ без эмульгатора (№ 2), в сырных продуктах с ЗМЖ с эмульгатором (№ 3) и контрольном сыре, жировая фаза которого состояла из молочного жира (№ 1) представлено на рисунке 5.9.

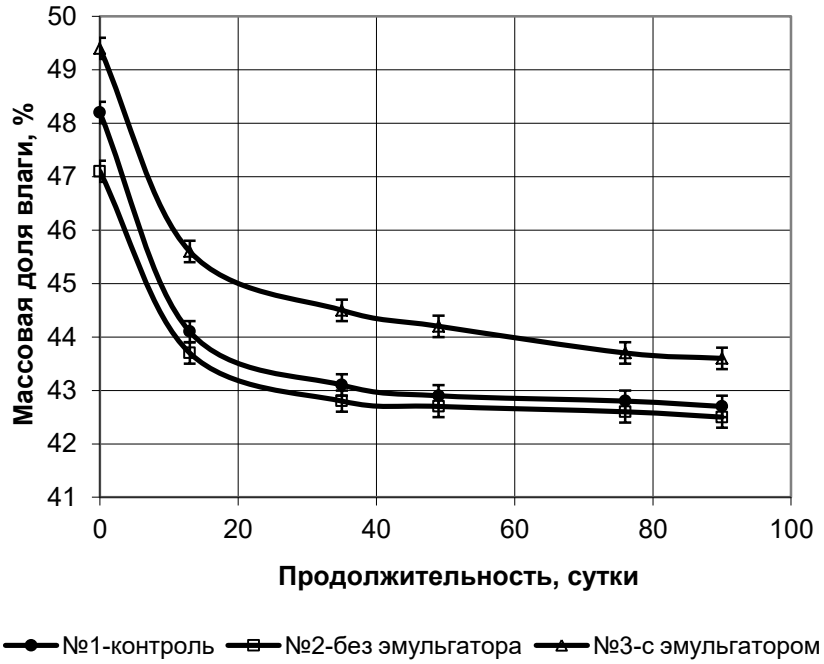


Рисунок 5.9 – Изменение массовой доли влаги в сырных продуктах при созревании и хранении

Во всех исследованных образцах наблюдается естественное уменьшение массовой доли влаги на протяжении всего периода наблюдений (90 суток). Наиболее интенсивное снижение влагосодержания отмечается в первой половине срока созревания до 18-20 суток, после чего интенсивность потерь влаги снижается, что является характерным для всех полутвердых сыров.

Сырный продукт с ЗМЖ без эмульгатора № 2 практически не

отличается от контроля, а сырный продукт с ЗМЖ с эмульгатором № 3 отличается от них повышенной на 2 % массовой долей влаги на протяжении всего срока наблюдения. Это свидетельствует о проявлении влагоудерживающих свойств моно- и диглицеридами.

Полученные данные согласуются с известными результатами исследований Гавриловой Н.Б. [110, 111], которая установила, что добавление моноглицеридов в ломтевые плавленые сыры при их изготовлении приводит к увеличению влагоудерживающей способности сырной массы. При этом количество прочно связанной влаги увеличивается с 0,6-1,2 % (контроль) до 6-9 % в опытных сырах.

5.7 Изменение органолептических показателей

Наблюдение за изменением органолептических показателей сырных продуктов в сравнении с сыром из молочного сырья проводили на протяжении 70 суток, начиная с 13-х суток созревания.

Внешний вид головок сыров и сырных продуктов не отличался друг от друга. До нанесения покрытия поверхность головок была ровная, чистая, с наличием оттисков перфоры, после нанесения покрытия на протяжении всего периода созревания и хранения - ровная, чистая, с покрытием из парафинового сплава (10 баллов).

На разрезе головок как сыров, так и сырных продуктов в 13 суток созревания присутствовали глазки угловатой формы, равномерно расположенные по всей массе. К 30 суткам угловатость глазков сгладилась, они приобрели округлую неправильную форму, сохранившуюся до конца созревания.

По цвету сырного теста сыры и сырные продукты имели отличия. Так, сырное тесто сыров из молочного сырья (№ 1) на протяжении всего периода наблюдения имело светло-желтый, однородный по всей массе цвет. Тесто

сырных продуктов с ЗМЖ без эмульгатора (№ 2) отличалась более светлым, чем в сырах, желтоватым цветом (в 13 суток – белесым). Цвет теста сырных продуктов с ЗМЖ с эмульгатором (№ 3), напротив, был более насыщенный, чем в сырах. Это объясняется присутствием в данном ЗМЖ не только эмульгатора, но и красителя (β-каротина), который изменил цвет как самого ЗМЖ, так и изготовленного с ним сырного продукта на более темный оттенок желтого цвета. Использованная производителем ЗМЖ дозировка красителя в данном случае позволила получить более насыщенный по сравнению с молочным жиром цвет. Следует отметить, что такой цвет не был неестественным и находился в допустимом диапазоне интенсивности окрашивания сырного теста, характерного для натуральных сыров.

Изменение вкуса и запаха сыров и сырных продуктов во время созревания проходило с существенными отличиями (таблица 5.3).

Таблица 5.3 – Органолептическая оценка вкуса и запах сыров и сырных продуктов

Продолжительность созревания, сутки	Характеристика и оценка вкуса и запаха		
	№1 – сыр	**№2** – сырный продукт с ЗМЖ без эмульгатора (ЭКОЛАКТ 1403-33)	**№3** – сырный продукт с ЗМЖ с эмульгатором (ЭКОЛАКТ 1403-33 ЭК)
13	Чистый, кисловатый, солоноватый	Чистый, невыраженный	Слабый кисломолочный
35	Хороший, чистый, умеренно выраженный сырный, слегка кисловатый, слабо выражен аромат (39 баллов)	Удовлетворительный, слабо выраженный сырный (37 баллов)	Умеренно выраженный сырный, кисловатый (38 баллов)
45	Чистый, выраженный сырный, солоноватый (42 баллов)	Умеренно выраженный сырный, солоноватый (38 баллов)	Умеренно выраженный сырный, слегка кисловатый, слегка солоноватый (39 баллов)
70	Сырный с наличием остроты, кисловатый (40 баллов)	Умеренно выраженный сырный, кисловатый, (39 баллов)	Выраженный сырный, кисловатый (40 баллов)

В контрольном сыре из молочного сырья № 1 через 13 суток созревания отмечался чистый, умеренно выраженный сырный, слегка кисловатый, солоноватый вкус. К 35 суткам вкус стал выраженным сырным,

в нем по-прежнему отмечались кисловатость и солоноватость. При достижении кондиционной зрелости (45 суток) сыр обладал выраженным сырным вкусом, в котором сохранилась солоноватость, но кисловатость исчезла. Зрелый сыр получил оценку за вкус и запах – 42 балла. В 70 суток сыр имел сырный вкус с наличием остроты, в которой различалась легкая кисловатость – 40 баллов.

Сырный продукт с ЗМЖ без эмульгатора и красителя (№ 2) через 13 суток созревания имел невыраженный сырный (пустой) вкус. В 35 суток созревания появился слабо выраженный сырный вкус. К сроку кондиционной зрелости (45 суток) сырный продукт № 2 приобрел умеренно выраженный сырный вкус. Запах был невыраженный, слабый. В целом за вкус и запах сырный продукт № 2 получил 37 баллов. В 70 суток сырный продукт также обладал умеренно выраженным вкусом и невыраженным запахом, за что получил 37 баллов.

В отличие от сырного продукта № 2 сырный продукт № 3 с ЗМЖ с эмульгатором, через 13 суток созревания имел кисломолочный вкус с выраженным кисловатым привкусом. В 35 суток вкус стал умеренно выраженным сырным, кисловатость также ощущалась. Достигнув кондиционной зрелости (45 суток), сырный продукт № 3 также имел умеренно выраженный сырный, слегка кисловатый, слегка солоноватый вкус и получил оценку за вкус и запах 38 баллов. Такая же оценка за вкус и запах была и в 70 суток созревания. В целом сырный продукт № 3 по вкусовым ощущениям был близок к контрольному сыру № 1 из натурального молочного сырья.

Консистенция всех исследованных объектов в 13 суток созревания была практически одинаковой и характеризовалась как эластичная, слегка ломкая, однородная по всей массе (таблица 5.4).

В 35 суток у сырного продукта № 2 консистенция стала более плотной и менее эластичной по сравнению с контролем (№ 1) и сырным продуктом № 3. Такая же тенденция сохранилась и в 45 суток. Вместе с тем было

отмечено, что в консистенции обоих сырных продуктов появилась легкая несвязность, более выраженная в сырном продукте № 2. Оценка за консистенцию в 45 суток созревания: сыра № 1 – 24 балла, сырного продукта № 2 – 22 балла, сырного продукта № 3 – 23 балла.

Таблица 5.4 – Органолептическая оценка консистенции сыров и сырных продуктов

Продолжительность созревания, сутки	Характеристика и оценка консистенции		
	№1 – сыр	**№2** – сырный продукт с ЗМЖ без эмульгатора (ЭКОЛАКТ 1403-33)	**№3** – сырный продукт с ЗМЖ с эмульгатором (ЭКОЛАКТ 1403-33 ЭК)
13	Эластичная, слегка резинистая	Эластичная, слегка резинистая, слегка ломкая	Эластичная, слегка резинистая, слегка ломкая
35	Эластичная, слегка ломкая, однородная по всей массе	Эластично-пластичная слегка ломкая, однородная по всей массе	Эластичная, слегка ломкая, однородная по всей массе
45	Эластичная, однородная по всей массе (24 балла)	Эластичная (менее, чем в №1), однородная по всей массе, легкая несвязность (22 балла)	Эластичная, однородная по всей массе, чуть выражена несвязность (23 балла)
70	Эластичная, однородная по всей массе, слегка мажущаяся (23 балла)	Плотная, однородная по всей массе, ломкая на изгибе (22 балла)	Эластичная, однородная по всей массе, слегка мажущаяся (23 балла)

В 70 суток консистенция у сырного продукта № 3 была практически такой же, как и в контроле № 1: эластичная, слегка мажущаяся и оценивалась в 23 балла. У сырного продукта № 2 консистенция заметно отличалась от контроля (№ 1) и сырного продукта № 3. Она была плотной и ломкой на изгибе – 22 балла.

Таким образом, установлено, что по органолептическим показателям сырные продукты с заменителем молочного жира, не содержащим в своем составе эмульгатор, существенно проигрывают сырам с жировой фазой из молочного жира. Формирование необходимых вкуса, запаха и консистенции происходит в них в течение более длительного времени и даже по истечении 70 суток они не достигают показателей, характерных для сыров из молочного сырья в 45 суток.

Присутствие эмульгатора в составе ЗМЖ положительно влияет на органолептические показатели полутвердых сырных продуктов, а именно: формирование сырного вкуса во время созревания происходит быстрее, а консистенция становится более мягкой и пластичной. Вкус, запах и консистенция сырных продуктов с ЗМЖ с эмульгатором близки по органолептическим ощущениям к вкусу, запаху и консистенции полутвердого сыра из натурального молочного сырья.

5.8 Изменение реологических показателей

Результаты измерения реологических показателей сырных продуктов с ЗМЖ с эмульгатором (№ 3), без эмульгатора (№ 2) и контрольного сыра с молочным жиром (№ 1) представлены в таблице 5.5.

Наиболее высокие показатели вязкости и упругости сразу после прессования (0 суток) были у сырного продукта (№2) с ЗМЖ без эмульгатора. Наиболее низкие – у контрольного (№1) сыра из молочного сырья. Сырный продукт (№3) с ЗМЖ, содержащим в своем составе эмульгатор, по этим показателям занимал промежуточное положение между ними.

В процессе созревания и хранения характер изменения всех реологических показателей у исследованных объектов был идентичен. Рассмотрим его на примере комплексного модуля сдвига (G*), который характеризует в целом вязко-упругие свойства испытуемых объектов – рисунок 5.10.

Наиболее существенная разница между испытуемыми объектами по величине комплексного модуля сдвига была отмечена сразу после прессования сырной массы. Наибольшее значение (около 120 кПа) показала сырная масса объекта № 2 – сырного продукта с ЗМЖ без эмульгатора. В два раза меньшее значение G* (60-65 кПа) было у контрольного образца сыра из молочного сырья (№ 1). Объект № 3 показал промежуточные значения G* между № 1 и № 2 (около 90 кПа).

Таблица 5.5 – Изменение реологических показателей сырных продуктов в процессе созревания и хранения

Объект исследования	Продолжительность созревания, сутки	Реологические показатели				
		Комплексный модуль сдвига (G*), кПа	Модуль упругости (G'), кПа	Модуль потерь (G''), кПа	Комплексная вязкость (η*), кПа·с	Динамическая вязкость (η'), кПа·с
№1 – сыр (из молочного сырья) - контроль	0	65,3±1,8	58,3±1,5	29,5±1,3	3,29±0,09	1,48±0,06
	13	23,1±0,9	18,0±0,4	14,5±0,9	1,16±0,05	0,73±0,05
	35	33,3±0,1	26,1±0,4	20,6±0,4	1,57±0,01	1,04±0,02
	45	39,0±0,8	30,9±0,6	23,8±0,7	1,96±0,04	1,20±0,04
	70	36,7±1,1	28,9±0,8	22,7±0,7	1,85±0,05	1,14±0,04
№2 – сырный продукт с ЗМЖ без эмульгатора	0	122,3±4,6	112,1±4,3	49,1±1,7	6,16±0,23	2,47±0,09
	13	31,9±0,3	25,8±0,3	18,7±0,2	1,61±0,02	0,94±0,01
	35	39,2±1,0	31,8±0,9	22,9±0,5	1,97±0,05	1,16±0,03
	45	44,9±1,0	36,6±0,9	25,9±0,6	2,26±0,05	1,31±0,03
	70	42,1±1,3	34,1±1,1	24,9±0,7	2,12±0,06	1,26±0,04
№3 – сырный продукт с ЗМЖ с эмульгатором и красителем	0	87,2±4,5	78,3±4,2	38,3±1,6	4,39±0,23	1,92±0,08
	13	29,2±2,5	22,7±2,4	19,3±1,2	1,50±0,13	0,97±0,06
	35	34,5±0,5	27,5±0,4	20,7±0,3	1,73±0,03	1,04±0,01
	45	37,4±0,8	30,0±0,8	22,3±0,3	1,88±0,04	1,12±0,02
	70	33,8±0,2	27,0±0,3	20,3±0,2	1,70±0,01	1,03±0,01

109

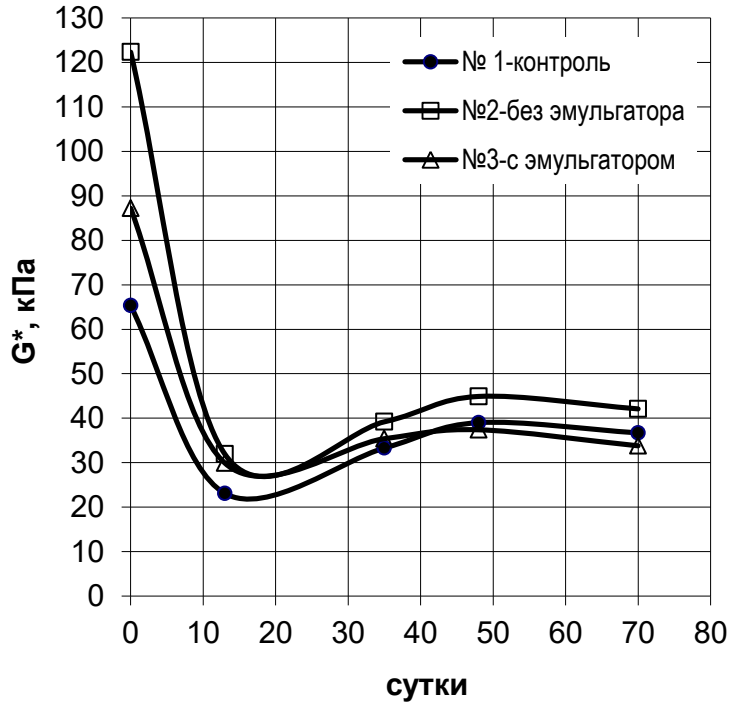


Рисунок 5.10 - Изменение комплексного модуля сдвига
в процессе созревания сырных продуктов

В течение первых 10-15 суток созревания величина G* снижается до минимума (20-30 кПа) и становится близкой по величине для всех исследованных объектов с тенденцией к более низким значениям у контрольного сыра из молочного сырья (№1). После минимальных значений в точке, соответствующей завершающей стадии процесса сбраживания лактозы, комплексный модуль сдвига, как и все реологические показатели (модуль упругости, модуль потерь, вязкость – см. таблицу 5.5) начинают медленно увеличиваться, что свидетельствует об уплотнении структуры. После 45 суток созревания комплексный модуль сдвига стабилизируется на уровне 35-45 кПа.

Изменение реологических показателей сыра в процессе созревания является суммарным отражением влияния одновременно протекающих биохимических, физико-химических, микробиологических процессов, вызывающих разноплановые перестройки структуры. К наиболее значимым из них следует отнести: гидролиз лактозы, деминерализацию параказеинаткальцийфосфатного комплекса (ПККФК), протеолиз, липолиз.

Очевидно, что скорость протекания каждого из этих процессов со временем меняется. Так в первые дни созревания, характеризующиеся снижением комплексного модуля сдвига, а следовательно, «размягчением» консистенции, приоритетное влияние на изменение структуры, по-видимому, оказывают продолжающийся процесс накопления молочной кислоты в результате гидролиза лактозы и прогрессирующая в связи с этим деминерализация ПККФК.

Через 10-15 суток созревания консистенция начинает уплотняться, на что указывает увеличение комплексного модуля сдвига. Это может быть связано с тем, что образующиеся в результате протеолиза низкомолекулярные продукты распада белка обладают бóльшей подвижностью по сравнению с макромолекулами белка, что способствует переходу к структуре с более плотной упаковкой, которая энергетически более выгодна [120].

Нельзя исключать и возможную роль жира в этом процессе, поскольку в результате липолиза с образованием новых веществ, отличающихся по химическому строению от исходных, возникает вероятность образования новых структурных связей, ведущих также к уплотнению и упрочнению структуры и консистенции.

Уплотнение консистенции после 10-15 суток созревания продолжается в среднем в течение 20 суток, после чего стабилизируется на одном уровне, что можно расценить как установление равновесия между процессами, оказывающими разнонаправленное действие на консистенцию.

Таким образом, накопление продуктов гидролиза белка, жира и лактозы в процессе созревания не только формирует вкус и запах сыра и сырных продуктов, но и оказывает существенное влияние на формирование их консистенции, вызывая сложные перестройки структуры и изменение реологических показателей.

Полученные результаты показывают идентичный характер изменения величины комплексного модуля сдвига при созревании сырных продуктов с ЗМЖ и контрольным сыром с молочной жировой фазой (рисунок 5.10). Вместе

с тем, обращают на себя внимание следующие отличительные особенности.

В сырных продуктах величина комплексного модуля сдвига в начальный период созревания снижается более интенсивно, чем в контрольном сыре из молочного сырья.

Следовательно, структура, в которой вместо молочного жира присутствует смесь растительных жиров, подвержена более резким изменениям в первой половине срока созревания. Особенно структура, в которой присутствует ЗМЖ без эмульгатора.

Присутствие эмульгатора (моно- и диглицеридов жирных кислот) снижает упругость и вязкость сырных продуктов и способствует получению в конце созревания сырного продукта с такими же реологическими показателями, как и у сыра из натурального молочного сырья. По сравнению с ним сырный продукт с ЗМЖ без эмульгатора имеет в среднем на 30 % более высокий модуль упругости и на 20 % более высокие реологические показатели, характеризующие вязкость: модуль потерь, комплексную вязкость, динамическую вязкость.

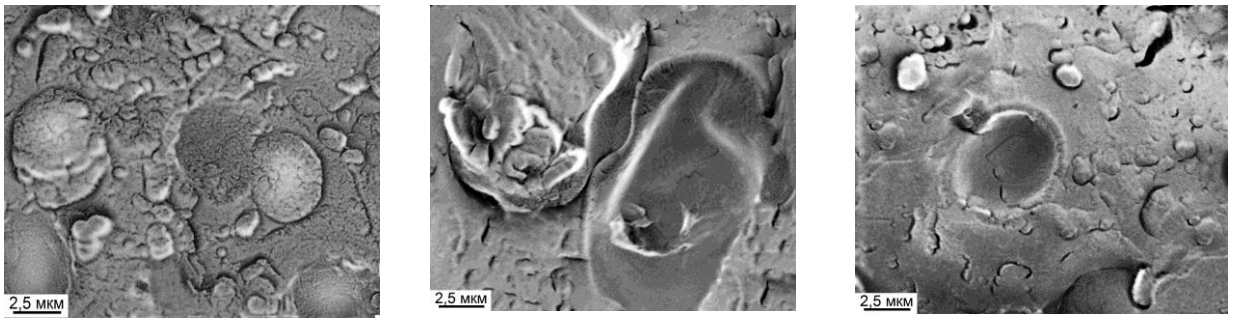
5.9 Сравнительный электронно-микроскопический анализ изменений структуры белковой и жировой фаз сыров и сырных продуктов в процессе созревания

Результаты исследований, изложенные в предыдущих главах, показали различия в протекании технологических процессов при изготовлении сыров из молочного сырья и сырных продуктов с заменителем молочного жира (ЗМЖ). При этом установлено влияние низкомолекулярного эмульгатора в составе ЗМЖ на увеличение количества доступного жира в структуре сырных продуктов и связанное с этим улучшение их органолептических показателей. Очевидно, что влияние эмульгатора на указанные показатели проявляется через влияние на микроструктуру продукта. Для выяснения

этого влияния были проведены электронно-микроскопические исследования изменений, происходящих в жировых и белковых структурах при созревании сыров и сырных продуктов.

Для исследований микроструктуры сыров и сырных продуктов использовали метод сверхбыстрого замораживания-скалывания-травления.

Электронно-микроскопические фотографии микроструктуры сырной массы после прессования представлены на рисунке 5.11.



А Б В

Рисунок 5.11 - Электронно-микроскопические фотографии микроструктуры жировой фазы сыров (А) и сырных продуктов (Б, В) после прессования (увеличение 12000^{x}):
А - сыр из молочного сырья (контроль);
Б - сырный продукт с ЗМЖ без эмульгатора;
В - сырный продукт с ЗМЖ с эмульгатором

В целом микроструктура исследованных объектов характеризуется как белковый матрикс с включенными в него жировыми глобулами и каплями сыворотки.

В контрольном образце из молочного сырья (рисунок 5.11 А) можно наблюдать грубый белковый матрикс, ещё не подвергшийся протеолизу, с включенными в него молочными жировыми шариками. Кроме собственной нативной оболочки каждый жировой шарик окружен вторичной белковой оболочкой. Она возникает вследствие того, что на поверхности жировых глобул адсорбируются казеиновые мицеллы во время образования сычужного геля. Благодаря этой оболочке они жестко встраиваются в белковый каркас структуры при образовании геля в процессе сычужного свертывания молочной смеси. Толщина этой оболочки значительна и

достигает 0,3 мкм,

Микроструктура отпрессованной сырной массы из смеси обезжиренного молока и эмульсии ЗМЖ без эмульгатора заметно отличается от микроструктуры сырной массы из молочного сырья (рисунок 5.11 Б). Здесь уже нет молочных жировых шариков, заменитель молочного жира представлен в виде крупных жировых глобул неправильной формы. И в этом случае на границе раздела жировой и белковой фаз в приповерхностном слое белкового матрикса формируется подобие вторичной оболочки, однако она плохо выражена. Микроструктура белкового матрикса этого сырного продукта также отличается от микроструктуры натурального сыра. Здесь белковый матрикс выглядит более гомогенным по сравнению с грубозернистым матриксом натурального сыра.

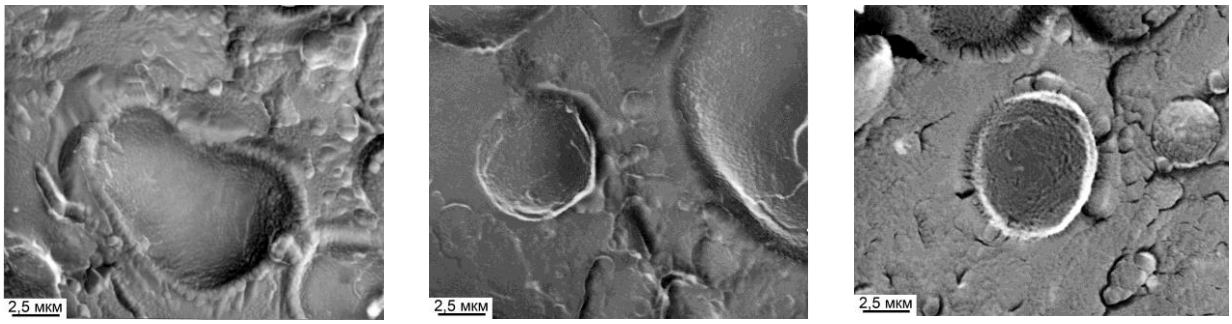
Присутствие эмульгатора в ЗМЖ оказывает заметное влияние на микроструктуру сырного продукта после прессования (рисунок 5.11 В). Глобулы жира с эмульгатором здесь имеют сферическую форму с хорошо выраженной вторичной белковой оболочкой. Очевидно, что образование защитных оболочек на поверхности глобул заменителя молочного жира предотвращает его отрицательное влияние на микроструктуру белкового матрикса, в которой как и микроструктуре натурального сыра из молочного сырья наблюдаются элементы грубого белкового матрикса наряду с гомогенными участками.

Возможно, что более плотная, гомогенная микроструктура белка в сырных продуктах стала причиной некоторого замедления протеолиза по сравнению с сыром, грубодисперсный белковый матрикс которого предполагает больший контакт с протеолитическими ферментами.

Процесс созревания оказывает существенное влияние на микроструктуру исследованных образцов и это влияние различно для сыра из молочного сырья и сырных продуктов с ЗМЖ. Оно обусловлено как процессами протеолиза, протекающими в белковом матриксе, так и процессом липолиза, затрагивающим жировую фазу продукта и влияющим

на характер взаимодействия жировой и белковой фаз.

На рисунке 5.12 А приведена фотография микроструктуры зрелого сыра из молочного сырья. Сравнивая её с фотографией микроструктуры этого же сыра в начале созревания (после прессования – рисунок 5.11 А) можно отметить, что созревание сопровождается разрушением компонентов белкового матрикса. Границы между белковыми глобулами становятся размытыми, а сами белковые глобулы «расплываются». Претерпели изменения и вторичные оболочки жировых глобул: они стали более выраженными и увеличились по толщине.



А Б В

Рисунок 5.12 - Электронно-микроскопические фотографии микроструктуры жировой фазы сыров (А) и сырных продуктов (Б, В) после созревания (увеличение 12000^{x}):
А - сыр из молочного сырья (контроль);
Б - сырный продукт с ЗМЖ без эмульгатора;
В - сырный продукт с ЗМЖ с эмульгатором

Наблюдаемые изменения являются результатом протеолиза, при котором происходит расщепление и развертывание белковых молекул. Такие изменения в белковых оболочках становятся причиной их разрушения, в результате чего происходит слияние двух или нескольких жировых глобул (это иллюстрируется рисунком 5.12 А).

Вместе с тем видимое увеличение толщины вторичных оболочек жировых глобул не означает их уплотнения и изоляции жира от внешней среды. Тщательный анализ микроструктуры вторичных оболочек жировых глобул, показал, что они пронизаны радиальными каналами,

обеспечивающими протекание липолиза и транспорт его продуктов во внешнюю среду, а также транспорт ферментов и окислителей к жиру из белкового матрикса.

Микроструктура образца сырного продукта с заменой молочного жира на ЗМЖ без эмульгатора после созревания также заметно отличается как от его микроструктуры после прессования (рисунок 5.11 Б), так и от микроструктуры сыра с молочным жиром после созревания (рисунок 5.12 А). Здесь, так же как и в сыре, результаты протеолиза проявляются в виде размывания белкового матрикса, его пластификации, однако этот процесс происходит интенсивнее и микроструктура белкового матрикса сырного продукта представляется более гомогенной. Вторичные белковые оболочки глобул растительного жира практически не претерпели изменений и, в отличие от вторичных оболочек молочного жира, не имеют выраженных каналов транспорта, что предполагает иной вид взаимодействий заключенного внутри них жира с ферментами и белковым матриксом.

Микроструктура зрелого сырного продукта, выработанного из смеси обезжиренного молока и эмульсии ЗМЖ с эмульгатором (рисунок 5.12 В) занимает промежуточное положение между микроструктурой сыра из молочного сырья (рисунок 5.12 А) и микроструктурой сырного продукта, изготовленного с ЗМЖ без эмульгатора (рисунок 5.12 Б). Белковый матрикс, который перед началом созревания включал в себя крупные белковые глобулы (рисунок 5.11 В), под действием протеолиза в процессе созревания стал менее выраженным, но появилась его мелкая структурированность. Вторичные белковые оболочки жировых глобул стали толще и лучше выраженными, а анализ их микроструктуры показал, что они также пронизаны радиальными каналами, как и оболочки молочного жира в сыре.

Образование сквозных каналов в оболочках глобул ЗМЖ с эмульгатором можно объяснить явлением конкурентной межфазной адсорбции белков и моноглицеридов, в результате которой моноглицериды, обладающие большей поверхностной активностью, вытесняют белки с поверхности раздела. Но

поскольку количественное соотношение «эмульгатор:белок» низкое полной десорбции белков не происходит [88, 121, 124].

Сравнение микроструктуры поверхностей жировых глобул во всех исследуемых образцах после созревания показало, что в сыре с молочным жиром (рисунок 5.12 А) и сырном продукте с ЗМЖ с эмульгатором (рисунок 5.12 В) эта поверхность выглядит зернистой. Причём характерный размер этих зерен соответствует характерному размеру расстояния между каналами транспорта вторичных белковых оболочек. В отличие от этого микроструктура поверхности жировых глобул в сырном продукте с ЗМЖ без эмульгатора гладкая и вторичные белковые оболочки тоже гладкие (рисунок 5.12 Б). Это наблюдение позволяет непосредственно оценить роль эмульгатора в формировании микроструктуры сырного продукта и объяснить результаты, которые показали увеличение количества доступного жира в структуре сырных продуктов, если в составе ЗМЖ присутствовал эмульгатор, который обеспечил проницаемость белковых оболочек за счет образования в них сквозных каналов.

Выявленные особенности построения оболочек жировых глобул в присутствии эмульгатора объясняют также его положительною роль в формировании органолептических показателей сырных продуктов, которая заключается в увеличении количества вкусоароматических веществ вследствие увеличения доступности жира для липолитических ферментов.

6 Разработка и апробация научно-обоснованных рекомендаций по улучшению органолептических показателей полутвердых сырных продуктов

В результате проведения теоретических и экспериментальных исследований установлены параметры основных технологических операций и необходимые условия изготовления полутвердых сырных продуктов, обеспечивающие увеличение количества доступного жира в их структуре и, как следствие, улучшение органолептических показателей. К ним относятся:

- предпочтительное использование заменителей молочного жира с эмульгаторами;

- составление смеси заменителя молочного жира и обезжиренного молока для последующего эмульгирования ЗМЖ из расчета массовой доли заменителя молочного жира в смеси 30 %;

- эмульгирование заменителя молочного жира (с эмульгатором) в обезжиренном молоке при использовании роторного диспергатора при числе оборотов ротора 9000-10000 об/мин в течение 1-2 мин при температуре 45 ºС;

- увеличение продолжительности созревания сырных продуктов до 70 суток.

Проверку рекомендуемых условий изготовления полутвердых сырных продуктов проводили в производственно-экспериментальном сыродельном цехе ВНИИМС.

Было проведено 4 выработки полутвердых сырных продуктов по технологии сыра «Голландский» со 100 % заменой молочного жира заменителем молочного жира ЭКОЛАКТ 1403-33 ЭК, содержащим в своем составе эмульгатор. Для эмульгирования заменителей молочного жира использовали роторный диспергатор (10000 об/мин). Эмульгирование расплавленного ЗМЖ проводили в обезжиренном молоке в течение 1 мин при температуре 45 ºС.

Созревание сырных продуктов проходило в камерах при температуре (12±2) °С и относительной влажности воздуха (80±10) %. Через 45 суток и 70 суток созревания проводили органолептическую оценку сырных продуктов и определяли количество доступного жира в их структуре. Результаты представлены в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Результаты апробации рекомендуемых условий изготовления полутвердых сырных продуктов

Продолжительность созревания, сут	Органолептические показатели		Массовая доля доступного жира, % от общей массовой доли жира
	характеристика вкуса и запаха,баллы	характеристика консистенции, баллы	
45	Умеренно выраженный сырный с наличием легкой кисловатости (39±1)	Хорошая, эластичная, однородная по всей массе, чуть выражена несвязность (23±1)	89±1,9
70	Выраженный сырный, кисловатый (40±1)	Отличная, эластичная, однородная по всей массе (24±1)	93±1,7

Из представленных в таблице 6.1 данных следует, что изготовление опытной партии сырных продуктов с соблюдением рекомендуемых условий позволило получить на 70-тые сутки созревания продукты с выраженным сырным вкусом и запахом и отличной, эластичной консистенцией, однородной по всей массе. При этом количество доступного жира было на уровне (93±1,7) % от общей массовой доли жира.

Традиционно принятая для большинства сыров с низкой температурой второго нагревания продолжительность созревания 45 сут. не обеспечивает достижения требуемых органолептических показателей сырных продуктов.

Следует признать, что предлагаемый прием продления срока созревания полутвердых сырных продуктов до 70 сут. не выгоден экономически, т.к. снижает оборот вырабатываемой продукции и потому не соответствует традиционно сложившимся принципам интенсификации производства. Однако этот прием гарантирует хорошее качество продукции,

которое в последние годы становится приоритетным фактором в условиях возрастающей конкуренции на рынке продуктов сыроделия. Вместе с тем одним из перспективных направлений продолжения работы следует считать поиск путей ускорения созревания сырных продуктов другими методами, например, биологическими.

На основании результатов проведенных комплексных исследований подготовлены Методические рекомендации по улучшению органолептических показателей полутвердых сырных продуктов, предназначенные для мастеров-сыроделов и инженеров-технологов, занимающихся изготовлением и разработкой технологий производства полутвердых сырных продуктов с заменителями молочного жира (Приложение Д).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов проведенных исследований позволил представить общую картину структурных преобразований жировой фазы во время производства сыров и сырных продуктов с заменителями молочного жира на разных стадиях, начиная от сырья до готового продукта.

Изменения в структуре жировой фазы сыров происходят непрерывно и начинаются уже на первых стадиях производства - в молочном сырье, подвергаемом воздействию различных физических факторов при перемешивании, сепарировании, нагревании, охлаждении.

Формирование структуры жировой фазы сырных продуктов начинается на первой стадии их производства во время эмульгирования заменителя молочного жира в обезжиренном молоке. При этом на поверхности мелких жировых глобул формируется оболочка из белков обезжиренного молока с участием эмульгатора, если таковой имеется в составе используемого ЗМЖ.

Полученная эмульсия затем вносится в смесь из цельного и обезжиренного молока или смешивается с обезжиренным молоком (при производстве сырных продуктов со 100 % заменой молочного жира ЗМЖ) в количестве, необходимом для достижения нужного состава жировой фазы по соотношению «молочный жир : растительный жир» и общей массовой доли жира в продукте. В процессе перемешивания во время составления смеси происходит частичное разрушение оболочек жировых глобул, вследствие чего образуется свободный жир.

При пастеризации смеси происходит уменьшение количества свободного жира в 3 раза, которое объясняется суммарным действием двух разнонаправленных процессов, протекающих одновременно. Первый процесс – истончение и разрушение оболочек жировых глобул из-за перехода белков и фосфолипидов с поверхности жировых глобул в плазму под действием высокой температуры. Второй процесс - денатурация сывороточных белков, которые становятся более поверхностно-активными и быстро адсорбируются

на поверхности жировых глобул, восстанавливая разрушенные при нагревании оболочки. Второй процесс по скорости превалирует над первым, поэтому количество свободного жира в целом уменьшается.

После внесения в пастеризованную и охлажденную смесь функционально необходимых ингредиентов (бактериальная закваска, хлористый кальций, молокосвертывающий фермент) происходит глобальная перестройка жидкообразной структуры смеси в связную структуру геля. В процессе образования геля жировые глобулы встраиваются в белковую матрицу, теряют подвижность и становятся неотъемлемым элементом структуры геля. При последующей разрезке геля, когда нарушается целостность его структуры, происходит частичное разрушение белкового окружения жировой фазы и высвобождение жира с возможным переходом в сыворотку («потери жира»).

За разрезкой сгустка следуют технологические операции постановки и обработки сырного зерна. Главным физико-химическим процессом при этом является синерезис, сопровождающийся сжатием белковой матрицы, в результате чего происходит деформирование, разрушение и слияние между собой жировых глобул. В результате жировая фаза в зерне представляется не только отдельными жировыми глобулами, включенными в белковую матрицу, но и крупными жировыми включениями. Следствием перестройки структуры является увеличение доли доступного жира до 80-95 % (от общего количества жира).

Во время формования и прессования сырной массы под действием механического усилия происходит сращивание отдельных сырных зерен в монолит вследствие сложных физико-химических процессов, протекающих на границах соприкосновения отдельных зерен между собой (когезия, диффузия и др.). Под действием давления претерпевает изменение и жировая фаза. Суть этих изменений такая же, как и во время обработки сырного зерна - это продолжающееся деформирование белковой основы и слияние между собой жировых глобул. В сырной массе после прессования, также как и в

сырном зерне, наблюдается высокая доступность жировой фазы (85-90 %, если использовался заменитель молочного жира без эмульгатора, и 95-98 %, если использовался заменитель молочного жира с эмульгатором).

Завершающей технологической операцией процесса производства полутвердых сырных продуктов является созревание. В отличие от всех предыдущих технологических операций созревание протекает в статических условиях и главную роль в преобразовании структуры жировой фазы в данном случае играет протеолиз - биохимический процесс, при котором под действием протеолитических ферментов заквасочных микроорганизмов происходит гидролиз белка с образованием многочисленных фрагментов белковых молекул с различной молекулярной массой. Уменьшение размеров белковых элементов ведет к перестройке всей белковой структуры, что выражается в изменении ее реологических показателях. В первые 10-15 суток происходит «размягчение» структуры продукта, а затем – упрочнение и стабилизация после 45-50 суток созревания.

Одновременно с протеолизом при созревании протекает липолиз – гидролиз жира с образованием ди- и моноглицеридов и, в конечном счете – жирных кислот и глицерина. Очевидно, что образующиеся ди- и моноглицериды, являясь эмульгаторами, принимают участие в образовании поверхностных структур жировых капель, изменяя структурное состояние жировой фазы в целом.

К концу созревания сложные биохимические и физико-химические преобразования приходят в равновесие, резких изменений структура сырного продукта уже не претерпевает и, как и реологические показатели, доступность жира практически не меняется. В полутвердых сырах с низкой температурой второго нагревания из молочного сырья это происходит в после 45 суток созревания (при этом массовая доля доступного жира стабилизируется на уровне 95-97 %), а в полутвердых сырных продуктах с низкой температурой второго нагревания – после 35 суток созревания со стабилизацией массовой доли доступного жира на уровне 82-84 %, если

используется ЗМЖ без эмульгатора, и на уровне 90-92 %, если используется ЗМЖ с эмульгатором.

Наряду с различиями в жирнокислотном составе жировой фазы сыров и сырных продуктов низкая доступность жира в структуре сырных продуктов является одной из причин недостаточной выраженности вкуса и аромата, что связано с трудностью взаимодействия изолированного жира с липолитическими ферментами и окислителями. Из-за этого процесс накопления летучих вкусоароматических веществ, которые участвуют в образовании характерного сырного вкуса и запаха, в сырных продуктах протекает с запозданием на 20─30 суток по сравнению с сырами.

Подводя итоги выполненной работы, можно сформулировать следующие выводы:

1. Подтверждена гипотеза о существовании связи между органолептическими показателями сырных продуктов с заменителями молочного жира и количеством доступного жира в структуре их жировой фазы,

2. Разработана методика измерений массовой доли доступного жира в сырах и сырных продуктах, предусматривающая высушивание проб до получения пористой капиллярной структуры, экстрагирование доступного жира из проб органическим растворителем, выпаривание растворителя и определение массы сухого остатка. На разработанный метод получены патенты Российской федерации № 2527675 и № 2502068. Метод внедрен в лабораторную практику проведения научных исследований ВНИИМС.

3. Методом электронного микроскопирования на примере сепарирования молока показано влияние физических факторов на целостность оболочек жировых глобул и образование свободного жира. Установлено, что при перемешивании и выдержке молока при низких температурах содержание в нем свободного жира увеличивается в 2 и 4,5 раза соответственно, высокотемпературное воздействие при пастеризации уменьшает количество свободного жира в 3 раза. В сборном молоке,

поступающем на молокоперерабатывающие предприятия, доля свободного жира в общей массовой доле жира составляет (5,4±1,5) %, в нормализованных по жиру смесях из цельного и обезжиренного молока, направляемых на производство сыров с массовой долей жира в сухом веществе 45 % - (3,5±1,1) %.

4. Определена направленность влияния технологических факторов эмульгирования ЗМЖ в обезжиренном молоке, в том числе фактора присутствия низкомолекулярного эмульгатора в составе ЗМЖ, на стабильность получаемых эмульсий. Достоверно установлено снижение стабильности эмульсий при увеличении концентрации ЗМЖ; при снижении интенсивности эмульгирования (если ЗМЖ содержит в составе эмульгатор); при увеличении интенсивности и уменьшении продолжительности эмульгирования (если ЗМЖ не содержит в составе эмульгатора), что необходимо учитывать с целью увеличения количества доступного жира в сырных продуктах.

5. Установлено, что в смесях из обезжиренного молока и эмульсии ЗМЖ, направляемых на производство сырных продуктов с массовой долей жира в сухом веществе 45 %, содержится больше свободного жира, чем в нормализованных по жиру смесях из цельного и обезжиренного молока: в 7 раз, если использовался ЗМЖ без эмульгатора, и в 9 раз, если использовался ЗМЖ с эмульгатором.

6. Выявлены различия в количестве доступного жира в структуре зерна сыров и сырных продуктов, зависящие от температуры и продолжительности второго нагревания. В зерне сыров разных видов, полученном из молочных смесей, доступность жира составляет (в % от общего содержания жира): через оболочку - от 30 % до 80 %, внутри зерна – от 80 % до 99 %. В зерне сырных продуктов, полученном из смеси обезжиренного молока и эмульсии ЗМЖ, отмечено уменьшение количества доступного жира: через оболочку – до 20,8±1,6 %, внутри зерна – до 37,8±4,3 %. Присутствие эмульгатора в ЗМЖ увеличивает количество доступного жира через оболочку – на 5 %,

внутри зерна – на 10 %. Наибольшая доступность жира в зерне сырных продуктов (как в поверхностных слоях, так и во внутренней структуре) была отмечена при минимальных значениях параметров: температура второго нагревания 38 °С, продолжительность выдержки при этой температуре 10 мин.

7. Исследован процесс созревания полутвердых сырных продуктов в сравнении с сырами по изменению физико-химических, биохимических и органолептических показателей. Установлено, что при созревании в сырах из молочного сырья количество доступного жира увеличивается от 80 % (после пресса) до 98-100 % в готовом продукте, в сырных продуктах с ЗМЖ – от 35 % (после пресса) до 75-78 % в конце созревания. Присутствие эмульгатора в ЗМЖ увеличивало: количество доступного жира в структуре сырных продуктов на 5-10 %, кислотность жировой фазы на 0,10±0,03 ммоль/100г, окисленность жировой фазы на 0,1-0,3 млн$^{-1}$, влагоудерживающую способность сырной массы на 2 %, не влияя на протеолиз, гликолиз и характер изменения pH. Следствием увеличения количества доступного жира стало: повышение кислотности (на 0,10±0,03 ммоль/100г) и окисленности жировой фазы (на 0,1-0,3 млн$^{-1}$), образование на 25 % больше летучих вкусоароматических веществ, что положительно отразилось на вкусе и аромате сырных продуктов. Следствием повышения влагоудерживающей способности сырной массы стало снижение на 30 % модуля упругости и на 20 % модуля потерь, комплексной и динамической вязкости. В результате отмеченных изменений формирование сырного вкуса и аромата сырных продуктов во время созревания происходит быстрее, а консистенция становится более мягкой, эластично-пластичной.

8. Электронно-микроскопическими исследованиями показана трансформация жировой и белковой фаз в структуре сыров и сырных продуктов в процессе изготовления. В сырах с молочным жиром при созревании отмечено разрушение компонентов белкового матрикса с размыванием границ между белковыми глобулами и увеличение толщины

вторичных оболочек жировых глобул, приобретающих зернистость с наличием сквозных радиальных каналов. Для сырных продуктов с ЗМЖ без эмульгатора характерны гомогенные, плотные без выраженных каналов транспорта оболочки жировых глобул. Присутствие эмульгатора вызывает существенное изменение морфологии оболочек глобул ЗМЖ, выражающееся в разрыхлении белковой основы вследствие конкурентной межфазной адсорбции эмульгатора с белками с образованием сквозных радиальных каналов, увеличивающих доступность заключенного внутри жира.

9. На основании результатов проведенных исследований подготовлены методические рекомендации (МР 015-2017) по улучшению органолептических показателей полутвердых сырных продуктов, предназначеные для мастеров-сыроделов и инженеров-технологов, занимающихся разработкой технологий производства полутвердых сырных продуктов и аналогов сыра с полной заменой молочного жира заменителями молочного жира.

Следует отметить, что доступность жировой фазы, повышаемая технологическими приемами во время изготовления сырных продуктов, нельзя рассматривать как единственный фактор улучшения их органолептических показателей. Наряду с этим важным аспектом решения рассматриваемой проблемы является использование биологических приемов воздействия на жировую фазу с целью активизации липолиза, что может ускорить созревание сырных продуктов.

В этом направлении исследования планируется продолжить.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мордвинова В.А. Особенности формирования органолептических показателей сырных продуктов / В.А. Мордвинова, О.В. Лепилкина, И.Л. Остроухова, А.В. Самойлов // Сыроделие и маслоделие. - 2012. - № 2. - С. 31-33.

2. Baraka Abd El-Salam. Effect of Milk Fat Replacement with Vegetable Oil and/or Whey Protein Concentrate on Microstructure, Texture and Sensory Characteristics of Fresh Soft Cheese // International Journal of Dairy Science. – 2015. – №10(3). – P. 117-125.

3. Moio, L., Addeo, F. Grana Padano cheese aroma // Journal of Dairy Research. – 1998. – № 65(2). – P. 317–333.

4. Тёпел А. Химия и физика молока / А. Тёпел. – пер. с нем. под ред. С.А. Фильчаковой. – СПб.: Профессия, 2012. – с.217-223.

5. Let M.B., Jacobsen C., Meyer F.S. Lipid Oxidation in Milk, Yoghurt, and Salad Dressing Enriched with Neat Fish Oil or Pre-Emulsified Fish Oil // Journal of Agricultural and Food Chemistry – 2007. - v. 55. - № 19. – P. 7802-7809.

6. Формирование органолептических показателей сыров и управление процессом созревания / А.Н. Белов [и др.] // Сыроделие и маслоделие. - 2018. - № 4. - С.36-38.

7. Формирование органолептики сыров и управление процессом созревания / А.Н. Белов [и др.] // Переработка молока. - 2018. - № 6. - С. 40-42.

8. Уманский М.С. Селективный липолиз в биотехнологии сыра. – Барнаул, 2000. - 245 с.

9. Храмцов А.Г. Липидомика молочного дела // Молочная промышленность. - 2016. - № 5. - С. 60-61.

10. Смыков И.Т., Гудков С.А. К вопросу о пищевых нанотехнологиях // Пищевая промышленность. - 2006. - № 7. - С. 28-30.

11. Шергина И.А., Мордвинова В.А., Тетерева Л.И. Влияние массовой доли жира на показатели качества сыра // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2008. - № 4. – С. 52-54.

12. Evers J.M. The milk fat globule membrane—compositional and structural changes post secretion by the mammary secretory cell // Int. Dairy J. - 2004.- v.14. - L. 8. - P. 661–674.

13. Строение оболочки жировых шариков / К.К. Горбатова [и др.] // Молочная промышленность. - 2011. - № 1. - С. 48-49.

14. Ельчанинов В.В. Белки мембраны молочной жировой глобулы // Молочная промышленность. – 2019. - № 7. – с. 24-27.

15. Mather I.H. A review and proposed nomenclature for major milk proteins of the milk fat globule membrane // Journal of Dairy Science. – 2000. - Vol. 83. - № 2. – P. 203-247.

16. Lopez C. Focus on the supramolecular structure of milk fat in dairy products // Reproduction nutrition development/ - 2005. - V. 45. - P.497-511.

17. Smoczyński M., Kielczewska K. Composition and Structure of the Bovine Milk Fat Globule Membrane—Some Nutritional and Technological Implications // Food Reviews International. – 2012. - № 28 (2). – P. 188-202.

18. Ye, A., Singh, H., Taylor, M., Anema, S. Interactions of whey proteins with milk fat globule membrane proteins during heat treatment of whole milk // Lait. – 2004. – v.84. - № 3. – P. 269 – 283.

19. Свободный жир в продуктах на молочной основе: новое в методике определения / Петров А.Н. [и др.] // Молочная промышленность. - 2011. - № 4. - С. 40-41.

20. Дж. Норлюнд, М. Хейконен Теория образования свободного жира в молоке. XIX международный конгресс по молочному делу. М.: Пищевая промышленность. - 1978. - С.70-71.

21. Толстухина Л.С. Содержание дестабилизированного жира в молоке // Молочная промышленность. - 1976. - № 2. - С. 14-16.

22. Te Whaiti I., Fryer T. Factors influencing the release of free fat in raw milk, NZJ. Dairy Sci. Technol. - 1976. - №11. - С. 91–95.

23. Te Whaiti I., Fryer T. The influence of free fat on lipolysis in milk, NZJ. Dairy Sci. Technol. - 1976. - №11. - С. 273–274.

24. Dairy Processing: Improving Quality. G. Smit (Ed.) / Woodhead Publishing Ltd. Cambridge. UK. - 2003. - P. 546.

25. Харитонов В.Д., Петрова Л.В., Петрова С.В. Термодеструктивные изменения сухого молока в процессе распылительной сушки. Омск: ФГОУ ВПО ОмГАУ. - 2009. - 124 с.

26. Koc A.B., Heinemann P.H., Ziegler G.R. A process for increasing the free fat content of spray-dried whole milk powder // J. Food Sci. - 2003. - № 68. - P. 210–216.

27. Clarke P. T., Augustin M. A. Manipulation of solvent-extractable fat content of milk powders / Lait. - 2005. - V. 85. - P.261-268.

28. Те Вэйти И.Е., Фрайер Т.Ф. Исследование факторов, влияющих на выделение свободного жира в сливках и молоке. XIX международный конгресс по молочному делу. М.: Пищевая промышленность. - 1978. - С. 331-332.

29. Вайткус В.В. Влияние механической обработки молока на количество свободного жира: сб. науч. тр. / Литовский филиал ВНИИМС. - Вильнюс: МИНТИС. - 1967. - С. 87-92.

30. Вайткус В., Зиберкайте Р. Влияние эмульгаторов на стабильность молочных эмульсий: сб. науч. тр. / Литовский филиал ВНИИМС, т. XIII. Вильнюс: Мокслас. - 1979. - С. 70-75.

31. Tamsma A., Edmondson L.F., Vettel H.E., Free-fat in foam dried whole milk // J. Dairy Sci. - 1959. - № 42. - P. 240–250.

32. Lindquist K., Brunner J.R., Composition of the free fat of spray-dried whole milk // J. Dairy Sci. - 1962. - № 45. - P. 661.

33. Голубева Л.В., Чекулаева Л.В., Полянский К.К. Хранимоспособность молочных консервов. - М.: ДеЛи Принт, 2001. – 115 с.

34. Липатов Н.Н., Харитонов В.Д. Сухое молоко. Теория и практика производства. - М.: Лёгкая и пищевая промышленность, 1981. - 264 с.

35. Buma T.J. A correlation between free fat content and moisture content of whole milk spray powders // Neth. Milk Dairy J. - 1968. - № 22. - P. 22–28.

36. Buma T.J. Free fat in spray-dried whole milk. 1. General introduction

and brief review of the literature // Neth. Milk Dairy J. - 1971. - № 25. - P. 33–41.

37. Buma T.J., Free fat in spray-dried whole milk. 2. An evaluation of method for the determination of free fat content // Neth. Milk Dairy J. - 1971. - № 25. - P. 42–52.

38. Buma T.J. Free fat in spray-dried whole milk. 3. Particle size. Its estimation, influence of processing parameters and its relation to free-fat content // Neth. Milk Dairy J. - 1971. - № 25. - P. 53–72.

39. Buma T.J. Free fat in spray-dried whole milk. 4. Significance of free fat for other properties of practical importance // Neth. Milk Dairy J. - 1971. - № 25. - P. 88–106.

40. Buma T.J. Free fat in spray-dried whole milk. 5. Cohesion, determination, influence of particle size, moisture content and free fat content // Neth. Milk Dairy J. - 1971. - № 25. - P. 107–122.

41. Buma T.J. Free fat in spray-dried whole milk. 8. The relation between free-fat content and the particle porosity of spray-dried milk // Neth. Milk Dairy J. - 1971. - № 25. - P. 123–140.

42. Buma T.J. Free fat in spray-dried whole milk. 9. The size distribution of fat globules in concentrated milk and in spray-dried milk // Neth. Milk Dairy J. - 1971. - № 25. - P. 151– 158.

43. Buma T.J. Free fat in spray-dried whole milk. 10. A final report with a physical model for free-fat in spray-dried milk // Neth. Milk Dairy J. – 1971. - № 25. - P. 159–174.

44. Buma T.J. Free fat and physical structure of spray-dried whole milk. A thes. of Doc.of Ph. in Eng. - Wageningen, Netherlands. - 1971. - 131 p.

45. Everett D.W., Auty M.A.E. Cheese structure and current methods of analysis: Review. // Int. Dairy J. - 2008. - № 18. - P.759–773.

46. Chojnowski W., Fornal J., Dec B., Biaszczak W. Effect of some technological parameters during drying of ripening cheese on its physicochemical properties and microstructure. // Pol. J. Food Nutr. Sci. - 2006. - V. 15/56, SI 1. - P.47–50.

47. Everett D.W. Olson N.F. Free Oil and Rheology of Cheddar Cheese Containing Fat Globules Stabilized with Different Proteins // J. Dairy Sci. - 2003. - V. 86. - P. 755–763.

48. Rowney M.K., Hickey M.W., Roupas P., Everett D.W. The Effect of Homogenization and Milk Fat Fractions on the Functionality of Mozzarella Cheese // J. Dairy Sci. - 2003. - V. 86. - P. 712–718.

49. Yu L., Hammond E.G. The Modification and Analysis of Vegetable Oil for Cheese Making // JAOCS. - 2000. - V. 77. - № 9. - P. 911-916.

50. Кригер А.В., Белов А.Н. Влияние прегастральной липазы телят на липолитические процессы в сырах при созревании / Актуальные проблемы техники и технологии переработки молока: сборник научных трудов с международным участием. Вып. 6 // ГНУ Сибирский НИИ сыроделия СО РАСХН. - Барнаул. - 2009. - С. 41-46.

51. Кригер А.В., Белов А.Н. Влияние прегастральной липазы на созревание сыра // Сыроделие и маслоделие. - 2010. - № 2. - С 34-35.

52. Кригер А.В., Белов А.Н. Влияние состава ферментных композиций на качество сыров // Сыроделие и маслоделие. - 2010. - № 6. - С 22-23.

53. Кригер А.В., Белов А.Н., Вистовская В.П. Интенсификация процесса созревания сыров // Вестник Алтайского государственного аграрного университета.№ 7 / ФГОУ ВПО «Алтайский государственный аграрный университет». - Барнаул. - 2010. - С 69-73.

54. Кригер А.В., Белов А.Н. Влияние ферментных препаратов на процесс созревания и качество сыров. Влияние молокосвертывающих и липолитических ферментов на процесс созревания и качество сыров. - LAP LAMBERT Akademic Publishing. - 2011. - С. 1-158.

55. Смирнова С.А., Свистун Н.Н., Галстян А.Г. Методологические аспекты определения свободного жира в сухих продуктах на молочной основе: сб. науч. тр. / 5 Конференция молодых ученых и специалистов институтов Отделения хранения и переработки сельскохозяйственной продукции Россельхозакадемии. - М. - 2011. - С. 253-256.

56. Lagoni H., Peters K. Kieler Milchwirtschaft. Forschungsberichte // 1959. - № 11 (4). – P. 291.

57. Аристова В.П., Серебренникова В.А., Радаева И.А. Способ определения количества дестабилизированного жира в молочных продуктах: а. с. 648944 СССР. № 1494609/28-13; заявл. 26.11.70; опубл. 23.08.72, Бюл. № 25.

58. Аристова В.П. Способ количественного определения дестабилизированного молочного жира: а. с. 4444976 СССР. № 1869666/28-13; заявл. 05.01.73; опубл. 30.09.74, Бюл. № 36.

59. Аристова В.П., Серебренникова В.А., Радаева И.А. Способы выделения дестабилизированного жира из жидких молочных продуктов. // Молочная промышленность. - 1974. - № 6. - С. 17–18.

60. Шидловская В.П. Органолептические свойства молока и молочных продуктов: справочник. - М.: Колос, 2000. - С. 257-260.

61. ГОСТ Р 55332-2012. Молоко и молочные продукты. Методы определения свободного (дестабилизированного) жира. - М.: Стандартинформ. - 2013. - 8 с.

62. Palanuwech J., Potineni R., Roberts R.F., Coupland J.N. A method to determine free fat in emulsions // Food Hydrocolloids. - 2003. V. 17. - № 1. - P. 55-62.

63. Способ определения свободного жира в жидких продуктах на молочной основе: пат. 2442160 Рос. Федерация. № 2010150689/10; заявл. 13,12,2010; опубл. 10.02.2012, Бюл. № 4.

64. Способ определения свободного жира в жидких молокосодержащих продуктах с эмульгированным животным и растительным жиром: пат. 2473896 Рос. Федерация. № 2010150690/15; заявл. 13.12.2010; опубл. 27.01.2013, Бюл. № 3.

65. Вайткус В., Мицкявичус Э., Репина Н. Влияние гомогенизации на количество свободного жира в молочных продуктах: Труды Литовского филиала ВНИИ маслодельной и сыродельной промышленности.-1973.–т.7.-С.199-207.

66. Инихов Г.С., Брио Н.П. Методы анализа молока и молочных

продуктов. - М.: Пищевая промышленность, 1971. - С 283.

67. Vignolles M.-L., Jeantet R., Lopez C. Schuck P. Free fat, surface fat and dairy powders: interactions between process and product. A review. // Lait. - 2007. - V. 87. - P.187-236.

68. Kopecky A. Refraktometrische Bestimmung des freien Fettes in Spruhvollmilchpulver // Milchwissenschaft. - 1972. – v. 27. - № 10. - S. 646-648.

69. Switka J., Kisza J. Wystepowanie wolnego tluszku wproszku z mleka pelnego // Prz. mlecz. - 1974. - № 3. - P. 23.

70. Dabrowska W. Porownawcza ocean metod oznaczania wolnego tluszku w mleku wproszku // Rocz. inst. przem. mlecz. - 1972. – v.14. - № 1. - P. 43-56.

71. Kopecky A. Stanovemi volnego tuku v susenem plotucnem mleke // Prum. Portavin. - 1974. – v. 25. - № 8. - P. 252-254.

72. Захарова Н.П. Физико-химические основы процесса производства плавленых сыров.: Автореф. дис. докт. техн. наук. - М. – 1992 – 43 с.

73. Минеральный состав золь и гель-фазы плавленых сыров / Захарова Н.П., Тетерева Л.И., Соколова Н.Ю., Коновалова Е.В. // Вклад науки в развитие маслоделия и сыроделия. - Углич, - 1994. - С.84.

74. Влияние степени диспергирования и пептизации казеиновых гелей на структурообразование плавленых сыров // Тез. докл. НТК / Захарова Н.П., Тетерева Л.И., Соколова Н.Ю., Коновалова Е.В. / Вклад науки в развитие маслоделия и сыроделия. - Углич. - 1994. - С. 85.

75. Голубева Л.В., Богатова О.В., Догарева Н.Г. Практикум по технологии молока и молочных продуктов. Технология цельномолочных продуктов: учебное пособие. - СПб. – М. Краснодар: Лань, 2012. – 378 с.

76. Терещук Л.В., Печеник Н.В., Каменских А.В. Твердые растительные масла в производстве молочно – жировых эмульсий / Продукты питания и рациональное использование сырьевых ресурсов: Сб. науч. Работ, вып. 7: Кемеровский технологический институт пищевой промышленности. - Кемерово: Изд-во Кемер. технол. ин-та пищ. пром-сти. - 2004. - С. 61-63.

77. Гаульзен Х.В., Малина И.Л. Совершенствование заменителей

молочного жира // Пищевая промышленность. - 2001. - № 4. - С. 46-47.

78. Просеков А.Ю. и др. Эмульгирующая способность сухого обезжиренного молока / Тезисы докладов всерос. НПК «Новые технологии в научных исследованиях и образовании». - Часть I. - Юрга. - 2001. - С. 60-61.

79. Вайткус В., Кайрюкштене И. Эмульгирование растительных жиров в обезжиренном молоке / Тр. Литовского филиала Всесоюзн. науч.-исслед. ин-та маслоделия и сыроделия. - т. 2. - 1967. - С. 31-38.

80. Вайткус В. и др. Влияние диспергирования жира в обезжиренном молоке, пахте и сыворотке на молочный белок / Тр. Литовского филиала Всесоюзн. науч.-исслед. ин-та маслоделия и сыроделия. - 1976. - т. 10. - С.161-165.

81. Вайткус В., Зиберкайте Р. Стабильность эмульсии и количественная адсорбция белка при диспергировании молочного жира, в обрате, сыворотке и пахте / Тр. Литовского филиала Всесоюзн. науч.-исслед. ин-та маслоделия и сыроделия. – 1977. - т.11. - С. 58-63.

82. Тарасенко О.С., Алексеенко А.В. Новые технологии в производстве сливочно – растительных масел и молочных продуктов // Молочное дело. - 2004. - № 6. - С. 22.

83. Терещук Л.В., Каменских А.В., Чубаков А.Г.. Пальмовое масло и его фракции в продуктах на основе молочно – жировых эмульсий / Технология и техника пищевых производств: Сборник научных работ. - Кемерово: Изд-во Кемер. технол. ин-т пищ. пром-сти. - 2004. - С. 60-62.

84. Corredig M., Dalgleish D.G. Isolates from Industrial Buttermilk: Emulsifying Properties of Materials Derived from the Milk Fat Globule Membrane // J. Agric. Food Chem. – 1997. - № 45. – v. 12. - P. 4595-4600.

85. Печеник Н.В., Терещук Л.В. Принципы подбора эмульгирующих композиций в производстве низкожирных масел / Технология продуктов повышенной пищевой ценности / Кемерово: Изд-во Кемеровского технол. ин-та пищевой промышленности. - 2000. - С. 91.

86. Lobato-Calleros C., Rodríguez E., Sandoval-Castilla O., Vernon-Carter

E.J., Alvarez-Ramirez J. Reduced-fat white fresh cheese-like products obtained from $W_1/O/W_2$ multiple emulsions: viscoelastic and high-resolution image analyses // Food Research International. – 2006. - № 39. - P. 678-685.

87. Lobato-Calleros C., Sosa-Pérez A., Rodríguez-Tafoya J., Sandoval-Castilla O., Pérez-Alonso C., Vernon-Carter E.J. Structural and textural characteristics of reduced-fat cheese-like products made from $W_1/O/W_2$ emulsions and skim milk // LWT - Food Scince and Technologi. – 2008. - № 10. – v. 41/ - P.1847-1856.

88. Пищевые эмульгаторы и их применение. Под ред. Дж. Хазенхюттля, Р. Гартела. / Перевод с англ. В.Д. Широкова под ред. Т.П. Дорожкиной. - СПб: Профессия, 2008. - 287 с.

89. Пищевая химия / Нечаев А.П., Траубенберг С.Е., Кочеткова А.А. и др. Под ред. А.П. Нечаева. - СПб: ГИОРД, 2001. - 592 с.

90. Технический регламент Таможенного союза «Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств» (ТР ТС 029/2012) от 20 июля 2012 г № 58: принят решением Совета Евразийской экономической комиссии.

91. ГОСТ Р 52499-2005 «Добавки пищевые. Термины и определения». М.: Стандартинформ. - 2006. - С. 3.

92. Регламент Европейского парламента и Совета Европейского Союза № 1333/2008 г. «О пищевых добавках*»:* принят 16 декабря 2008 г. (с изм. и доп. от 19 января 2016 г.).

93. Krog, N., Barfod, N. M., & Sanchez, R. M. Interfacial phenomena in food emulsions // Journal of Dispersion Science and Technology. – 1989. № 10(4-5), p.483–504.

94. Кэмпбэл И. Дж., Пелан Б.М.С. Влияние стабильности эмульсии на свойство мороженого // Молочная промышленность. - 1999. - №9. - С. 30-32.

95. Mackie A.R., Gunning A.P., Wilde P., Morris V.J. Orogenic displacement of protein from the air/water interface by competitive adsorption // J. Coll. Interface Sci. - 1999. - № 210. - 157 p.

96. Wahlgren M. Adsorption of proteins and Interaction with Surfactants at solid/liquid interface // Department Of Food Technology, University Of Lund, P.O. Box 124. – 1992. S-221 00 Lund, Sweden.

97. Clark D.C., et al. Differences in the structure and dynamics of the adsorbed layers in protein stabilized model foams and emulsions // Royal Soc. Chem. Faraday Discussion. - 1994. - №98. - P. 253-262.

98. ГОСТ 31457-2012 «Мороженое молочное, сливочное и пломбир. Технические условия. - М.: Стандартинформ. - 2014. - С.11.

99. Крог Н. Использование эмульгаторов в мороженом // Молочная промышленность. - 2000. - №3. - С. 44-46.

100. Творогова А., Барей Ф, Леклузе И., Панов А. Анализ влияния ряда факторов на степень агломерации жира в мороженом при фризеровании // Империя холода. - 2005. - № 2. - С. 30-31.

101. Zhang, Z., & Goff, H. D. On fat destabilization and composition of the air interface in ice cream containing saturated and unsaturated monoglyceride // International Dairy Journal. – 2005. - 15(5). – P. 495–500. doi:10.1016/j.idairyj.2004.08.014

102. Euston, S. R. Emulsifiers in Dairy Products and Dairy Substitutes. Food Emulsifiers and Their Applications, 2008. – P.195–232. doi:10.1007/978-0-387-75284-6_7

103. Топникова Е.В., Дунаев А.В. Отечественные эмульгаторы для выработки сливочного масла и спредов // Сыроделие и маслоделие. – 2006. - №3. – С. 13-15.

104. Топникова Е.В. Роль эмульгаторов и стабилизаторов в маслообразовании и формировании структуры масла пониженной жирности // Сыроделие и маслоделие. – 2006. - №5. – С. 33-37.

105. Топникова Е.В. Продукты маслоделия: аспекты обеспечения качества. – М.: Изд. Россельхозакадемии, 2012 – 267 с.

106. Вышемирский Ф.А., Дунаев А.В. Спреды: состав, технологии, перспективы. – СПб.: Профессия, 2014. – 412 с.

107. Топникова Е.В., Лепилкина О.В., Коноплева А.А. Влияние эмульгаторов на реологические показатели спредов // Молочная промышленность. – 2014. - №10. – С. 67-69.

108. Рощупкина Н.В. Роль эмульгаторов в формировании текстуры спредов // Пищевая промышленность. – 2006. - № 10. – С. 64.

109. Carić, M., Kaláb, M. Processed Cheese Products. In Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology, Vol. 2., Major Cheese Groups, Edited by: Fox, 1997. - P.F. 467–505.

110. Гаврилова Н.Б. Повышение качества ломтевых плавленых сыров путем частичной замены солей-плавителей поверхностно-активными моноглицеридами : Автореф. дис. …канд. техн. наук. - М. - 1977. - 22 с.

111. Гаврилова Н.Б. Исследование влияния поверхностно-активных моноглицеридов на свойства ломтевого плавленого сыра. - М.: ЦНИИТЭИ, серия «Маслодельная и сыродельная промышленность». - 1977. - № 1.

112. Bunka F., Pavlínek V., Hrabě J., Rop O., Janiš R., Krejčí J. Effect of 1-Monoglycerides on Viscoelastic Properties of Processed Cheese // International Journal of Food Properties. – 2007. - № 4. – v. 10. – P.819-828.

113. Lee, S. K., Klostermeyer, H., Schrader, K., & Buchheim, W. (1996). Rheological properties and microstructure of model processed cheese containing low molecular weight emulsifiers. Food / Nahrung. -1995. - № 40(4). – P. 189–194.

114 Лепилкина О.В, Шергина И.А., Смыков И.Т., Шутов В.Е., Чубенко А.В. Сырные продукты из сухого обезжиренного молока и растительного жира. Вопросы структурообразования // Современные технологии производства и переработки сельскохозяйственного сырья для создания конкурентоспособных пищевых продуктов: Материалы Межд. науч.-практ. конф./ Волгоград, 2007, - с.265-268.

115. Lepilkina O.V., Shutov V.E., Kushakov N.M., Bukharina G.B., Vasilyeva N.V., Chubenko A.V. The influence of structuring food additives on the process of clot formation in the production of cheese products from reconstituted

milk and vegetable fat // Development of foods with higher quality and biological value and investigation of their impact on the human health: Materials International Scientific Conference. – Kaunas. – 2007. - P.45-48.

116. Лепилкина О.В., Шутов В.Е. Исследование влияния структурирующих пищевых добавок на процесс сычужного свертывания при производстве сырных продуктов из сухого молока с растительным жиром // Интеграция фундаментальных и прикладных исследований - основа развития современных аграрно-пищевых технологий: Сб. материалов науч.-практ. конф./ Углич. - 2007. - С. 189-192.

117. Лепилкина О.В., Шергина И А., Чубенко А.В., Шутов В.Е. Об использовании растительных жиров и сухого обезжиренного молока в сыроделии// Современные аспекты молочного дела в России: Сб. материалов науч.-практ. конф. / Вологда. – 2007. - С.41.

118. Лепилкина О.В., Шутов В.Е. Особенности композиционных продуктов сыроделия// Переработка молока. – 2007. - №10.- С.14-15

119. Лепилкина О.В, Кушаков Н.М., Шутов В.Е. Гелеобразование в сырных продуктах на основе сухого молока и растительных жиров // Сыроделие и маслоделие. – 2008. - № 1. - С. 38-41.

120. Лепилкина О.В. Сырные продукты с растительными жирами. - М.: Издательство Россельхозакадемии. - 2009. - С. 68-71.

121. Lobato-Calleros C., Reyes-Hernández J., Beristain C.I., Hornelas-Uribe Y., Sánchez-García J.E., Vernon-Carter E.J. Microstructure and texture of white fresh cheese made with canola oil and whey protein concentrate in partial or total replacement of milk fat // Food Research International. 2007. - № 40. - P. 529-537.

122. Брюханов М.А., Ермолаев В.А., Третьякова Н.Г. Исследование форм связи влаги в полутвердых сырах // Техника и технология пищевых производств. - 2015. - Т. 39. - № 4. - С. 106-110.

123. Горбатова К.К. Биохимия молока и молочных продуктов. - СПб.: ГИОРД. - 2010. - С. 46-47.

124. Структура и текстура пищевых продуктов. Продукты

эмульсионной природы / Б.М. МакКенна (ред.); пер. с англ. под науч. ред. Ю.Г. Базарновой. - СПб.: Профессия. - 2008. - 480 с.

125. Шутов В.Е. Физико-химические аспекты структурообразования и разработка технологии сырного продукта из сухого молока с растительным жиром: автореф. дис. … канд. техн. наук: 05.18.04 / Шутов Вячеслав Евгеньевич. - Углич. - 2008. - 23 с.

126. Hassan A.N., Frank J.F., Qvist K.B. Direct observation of bacterial exopolysaccharides in dairy products using confocal laser microscopi // J. Dairy Sci. - 2002. - № 85. - P 1705-1708.

127. Гудков А.В. Сыроделие: технологические, биологические и физико-химические аспекты / под ред. С.А. Гудкова. – М.: ДеЛи Принт. - 2003. – 800 с.

128. Сорокина Н.П. Бактериальные закваски для производства сыра / Н.П. Сорокина, Е.В. Кураева, И.В. Кучеренко // Сыроделие и маслоделие. – 2016. - №4. – С. 26-31.

Приложение А

Российская академия сельскохозяйственных наук
Государственное научное учреждение

ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МАСЛОДЕЛИЯ И СЫРОДЕЛИЯ

(ГНУ ВНИИМС Россельхозакадемии)

УТВЕРЖДАЮ
Директор ГНУ ВНИИМС
Россельхозакадемии
д-р биол. наук, академик РАСХН
_____ Ю.Я. Свириденко
«___» 18.11. 2013 г

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ
Определение массовой доли свободного жира в сырах и сырных продуктах с применением вакуумной сушки

2013 г

г

Настоящий документ распространяется на полутвердые сыры и сырные продукты, мягкие сыры и сырные продукты (далее – продукт) и устанавливает методику измерений массовой доли свободного жира с применением вакуума в диапазоне измерений от 10,0 % до 29,0 % .

Методика предназначена для научно-исследовательских целей.

1 Нормативные ссылки

ГОСТ Р ИСО 707–2010 Молоко и молочные продукты. Руководство по отбору проб

ГОСТ Р ИСО 5725-1–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ГОСТ Р ИСО 5725-6–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений на практике

ГОСТ Р 53228–2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ 12.1.004–91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.005–91 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007–76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.4.009–83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 12.4.021–75 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ 1770–74 (ИСО 1042–83, ИСО 4788–80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3145–84 Часы механические с сигнальным устройством. Общие технические условия

ГОСТ 4204–77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4220–75 Реактивы. Калий двухромовокислый. Технические условия

ГОСТ 5830–79 Реактивы. Спирт изоамиловый. Технические условия

ГОСТ 5867–90 Молоко и молочные продукты. Методы определения жира

ГОСТ 6859–72 Приборы для отмеривания и отбора жидкостей. Технические условия

ГОСТ 9147–80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 14919–83 Электроплиты, электроплитки и жаровочные шкафы бытовые. Общие технические условия

ГОСТ 20015–88 Хлороформ. Технические условия

ГОСТ 23094–78 Жиромеры стеклянные. Общие технические условия

ГОСТ 25336–82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 26809–86 Молоко и молочные продукты. Правила приемки, методы отбора проб и подготовка проб к анализу

ГОСТ 27752–88 Часы электронно-механические кварцевые настольные, настенные и часы будильники. Общие технические условия

ГОСТ 28498–90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний

ГОСТ 29169–91 (ИСО 648–77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29227–91 (ИСО 835–1–81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Общие требования

2 Метрологические характеристики

При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в точном соответствии с настоящей методикой значение погрешности (и ее составляющих) результатов измерений при доверительной вероятности Р=0,95 не превышает значений, приведенных в таблице 1.

Наименование продукта	Диапазон измерений массовой доли свободного жира, %	Предел повторяе-мости (n=2) *r*, %	Предел воспроизво-димости (m=2) *R*, %	Точность (границы абсолютной погрешности) ± Δ, %
Сыры и сырные продукты полутвердые и мягкие	От 10,0 до 30,0	0,6	0,9	0,7

3 Определения

В настоящей методике применяются термины, установленные нормативным правовым актом Российской Федерации [1], ГОСТ Р ИСО 5725-1, ГОСТ Р ИСО 5725-6, а также следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **свободный жир:** Жир, находящийся в структуре продукта в незаэмульгированном виде.

3.2 **лабораторная проба:** Проба, отобранная для доставки в лабораторию и предназначенная для испытаний.

3.2 **проба для испытаний:** Количество продукта, взятого из лабораторной пробы, которое используют для проведения испытаний.

4 Сущность метода

Метод основан на экстрагировании свободного жира из высушенной в вакууме пробы продукта хлороформом, экстрагировании хлороформом и взвешивании сухого остатка.

5 Требования безопасности выполняемых работ

При проведении испытаний необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007.

Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Помещение должно быть оборудовано общей приточно-вытяжной вентиляцией по ГОСТ 12.4.021. Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005.

К выполнению анализа допускают специалиста, имеющего высшее или среднее специальное образование, или опыт работы в химической лаборатории, прошедшего соответствующий инструктаж и освоившего метод в процессе обучения.

6 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы

Весы неавтоматического действия по ГОСТ Р 53228 с пределами допускаемой абсолютной погрешности не более ± 0,0001 г.

Термометры жидкостные стеклянные ртутные лабораторные, диапазоном измерения температуры от 0 ºС до 100 ºС и ценой деления шкалы 1 ºС по ГОСТ 28498.

Часы по ГОСТ 27752 или часы сигнальные по ГОСТ 3145.

Баня водяная с терморегулятором, позволяющим поддерживать температуру от 50 ºС до 100 ºС, отклонением от заданной температуры ± 2 ºС или баня водяная для жиромеров с нагревательным прибором по ГОСТ 14919–83.

Насос вакуумный, обеспечивающий остаточное давление в вакуум-камере от 70 до 100 кПа.

Мановакууметр МВТП-160 или другие аналогичного типа.

Жиромеры 1–6(1–7) по ГОСТ 23094.

Прибор (дозатор) по ГОСТ 6859 для отмеривания серной кислоты вместимостью 10 $см^3$.

Прибор (дозатор) по ГОСТ 6859 для отмеривания изоамилового спирта вместимостью 1 $см^3$.

Центрифуга частотой вращения ротора (1300 ± 200) $мин^{-1}$ и подогревом или другие аналогичного типа [2].

Шкаф сушильный лабораторный с терморегулятором, обеспечивающим поддержание температуры в рабочей камере (102 ± 2) ºС.

Эксикатор 2–190(250) по ГОСТ 25336 с вставкой 1(2)–175(230) по ГОСТ 9147.

Стаканчики для взвешивания СВ 34/12 по ГОСТ 25336.

Пипетки 1(2)–2–10 по ГОСТ 29169, ГОСТ 29227.

Чашка выпарительная 5 по ГОСТ 9147.

Ступка 2 по ГОСТ 9147.

Пестик 1 по ГОСТ 9147.

Пробки резиновые для жиромеров [3].

Штатив для жиромеров.

Лезвие бритвенное в держателе любого типа.

Палочки стеклянные, оплавленные, длиной около 20 см.

Перчатки или напальчники из замши теплостойкие.

Прорезиненный фартук и резиновые перчатки.

Кислота серная по ГОСТ 4204–77.

Спирт изоамиловый по ГОСТ 5830–79.

Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220-75.

Хлороформ по ГОСТ 20015 или [4].

Допускается применение других средств измерений с метрологическими характеристиками и вспомогательного оборудования с техническими характеристиками не ниже вышеуказанных.

Все используемые реактивы должны иметь квалификацию «химически чистый» или «чистый для анализа».

7 Отбор проб и подготовка их к анализу

7.1 Отбор проб – по ГОСТ Р ИСО 707, 26809.

8 Подготовка к выполнению измерений

8.1 Приготовление хромовой смеси

В выпарительную чашку вместимостью 250 $см^3$ помещают 9,15 г измельченного в ступке в порошок двухромовокислого калия, добавляют 100 $см^3$ концентрированной серной кислоты и осторожно нагревают на водяной бане до его полного растворения при помешивании стеклянной палочкой. Хромовую смесь охлаждают и переливают в стеклянную герметически закрывающуюся посуду.

8.2 Подготовка лабораторной посуды

Новую или сильно загрязненную лабораторную посуду (стаканчики для взвешивания, крышки для стаканчиков) после обычной мойки в растворе любого моющего средства тщательно промывают водопроводной водой и ополаскивают дистиллированной водой.

Непосредственно перед использованием посуду дополнительно обрабатывают хромовой смесью по 8.1.

Хромовую смесь наливают в посуду, заполнив ею, на 1/3–1/4 вместимости. Наклонив посуду, осторожно и медленно обмывают ее стенки. Затем хромовую смесь выливают обратно в ту же посуду, в которой она хранится. При этом посуда поворачивается так, чтобы хромовой смесью тщательно обработать также и ее края. Слив всю хромовую смесь, ее смывают не сразу, а дают посуде постоять одну–две минуты. Затем её обмывают теплой водопроводной водой и дважды ополаскивают дистиллированной водой. Крышки обрабатывают аналогичным образом, с той лишь разницей, что погружают их в выпарительную чашку, наполненную хромовой смесью и тотчас вынимают.

Лабораторную посуду, обработанную хромовой смесью, сушат в сушильном шкафу при температуре (102 ± 2)°С и помещают в эксикатор для охлаждения.

П р и м е ч а н и я

1 Допускается хромовую смесь использовать неоднократно. Признаком дальнейшей непригодности хромовой смеси становится изменение цвета из темно-оранжевого в темно-зеленый.

2 При работе с хромовой смесью необходимо использовать резиновые перчатки и прорезиненный фартук.

8.3 Подготовка пробы продукта

8.3.1 Из лабораторной пробы продукта вырезают бритвенным лезвием пробу для испытаний №1 в виде пластинки размером 20×20 мм, толщиной 2 мм.

8.3.2 Из лабораторной пробы продукта вырезают бритвенным лезвием пробу для испытаний №2 в виде пластинки размером 20×20 мм, толщиной 2 мм, которую затем разрезают на 4 части размером 10×10 мм, толщиной 2 мм.

9 Условия проведения измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха ..…… от 18 °С до 25 °С;
- относительная влажность ……..... не более 70 %;
- атмосферное давление ……...не более 106 кПа.

10 Проведение измерений

10.1 Два открытых стаканчика для взвешивания и крышки, подготовленные по 8.2, помещают в сушильный шкаф и выдерживают при температуре (102 ± 2) ºС в течение 30 мин. Затем стаканчики вынимают из сушильного шкафа, закрывают крышками и переносят в

эксикатор. Охлаждают в течение 20 мин, взвешивают и записывают результат с точностью до третьего десятичного знака.

10.2 Пробы для испытаний по 8.3.1 и 8.3.2 помещают в отдельные стаканчики по п. 10.1, закрывают крышками и взвешивают. Записывают результат с точностью до третьего десятичного знака.

10.3 Открытые стаканчики с пробами продукта помещают в вакуум-камеру, соединенную с вакуум-насосом вакуумным шлангом. Включают вакуум-насос и высушивают пробы в течение 8–10 ч при остаточном давлении более 100 кПа до получения пористой капиллярной структуры.

10.4 Стаканчики с высушенными пробами продукта вынимают из вакуум-камеры, вносят 10 $см^3$ хлороформа, закрывают крышкой и оставляют на 8–10 ч для экстрагирования свободного жира.

10.5 Открытые стаканчики помешают на водяную баню температурой (65±2) ^oC, постепенно повышая её до (85±2) ^oC, и выдерживают при этой температуре в течение 20 мин.

10.6 Открытые стаканчики с содержимым и крышки помещают в сушильный шкаф при температуре (102 ± 2) ºС на 1 ч.

10.7 По истечении 1 ч стаканчики вынимают из сушильного шкафа, закрывают крышками и переносят в эксикатор, охлаждают в течение 20 мин, взвешивают и записывают результат с точностью до третьего десятичного знака. Последующие взвешивания проводят через каждые 30 мин сушки до постоянной массы.

10.8 Массу стаканчика с высушенной пробой считают постоянной, если разность между последующими взвешиваниями не превышает 0,001 г. При увеличении разности массы берут данные предыдущего взвешивания.

10.9 Проводят два параллельных определения в условиях повторяемости.

10.10 Определяют массовую долю жира в лабораторной пробе продукта по ГОСТ 5867.

11 Обработка результатов измерений

11.1 Массовую долю свободного жира X_1, %, выделенного из пробы №1, рассчитывают по формуле

$$X_1 = \frac{(m_5 - m_1 \cdot 100}{m_3 - m_1}, \qquad (1)$$

где m_1 – масса стаканчика с крышкой, г;

m_3 – масса стаканчика с крышкой и пробой продукта, г;

m_5 – масса стаканчика с крышкой и пробой продукта после сушки экстракта жира, г;

100 – коэффициент пересчета результатов в проценты.

11.2 Массовую долю свободного жира X_2, %, выделенного из пробы №2, рассчитывают по формуле

$$X_2 = \frac{(m_6 - m_2) \cdot 100}{m_4 - m_2}, \qquad (2)$$

где m_2 – масса стаканчика с крышкой, г;

m_4 – масса стаканчика с крышкой и пробой продукта, г;

m_6 – масса стаканчика с крышкой и пробой продукта после сушки экстракта жира, г;

100 – коэффициент пересчета результатов в проценты.

11.1 Массовую долю свободного жира в продукте X, %, рассчитывают по формуле

$$X_3 = 7X_1 - 6X_2 \qquad (3)$$

где X_1 – массовая доля свободного жира в пробе № 1, определенная по формуле 1;

X_2 – массовая доля свободного жира в пробе № 2, определенная по формуле 2;

7 и 6 – коэффициенты пересчета, учитывающие дополнительное образование свободного жира в процессе подготовки проб по п.п. 8.3.1 и 8.3.2.

11.4 Массовую долю свободного жира в жировой фазе продукта X_4, %, рассчитывают по формуле

$$X_4 = \frac{X_3 \cdot 100}{X_5}, \quad (4)$$

где X_3 – массовая доля свободного жира в продукте, определенная по формуле 3, %;

X_5 – массовая доля жира в продукте, определенная по ГОСТ 5867, %;

100 – коэффициент пересчета результатов в проценты;

11.3 Вычисления результатов единичных наблюдений проводят до второго десятичного знака с последующим округлением окончательного результата измерений до первого десятичного знака.

11.4 За окончательный результат измерения массовой доли свободного жира в продукте принимают среднее арифметическое значение результатов двух измерений, выполненных в условиях повторяемости и удовлетворяющих условию приемлемости.

12 Оформление результатов

Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$\overline{X} \pm \Delta, \quad \text{при } P=0{,}95;$$

где $\overline{X}$ – среднее арифметическое значение результатов параллельных определений, признанных приемлемыми по 13.1, %;

Δ – границы абсолютной погрешности измерений, % (таблица 1).

13 Контроль точности результатов анализа

13.1 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости

Проверку приемлемости результатов измерений массовой доли свободного жира в продуктах, полученных в условиях повторяемости (два параллельных определения, n = 2), проводят с учетом требований ГОСТ Р ИСО 5725-6 (подпункт 5.2.2).

Результаты измерений считаются приемлемыми при условии:

$$| X_1 - X_2 | \le r, \quad (5)$$

где X_1, X_2 – значения двух параллельных определений массовой доли свободного жира в продукте, полученные в условиях повторяемости, %;

r – предел повторяемости, значение которого приведено в таблице 1, %.

Если условие (5) не выполняется, то проводят повторные измерения и проверку приемлемости результатов измерений в условиях повторяемости в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6 (подпункт 5.2.2).

При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам анализа.

13.2 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

Проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости (два параллельных определения, m = 2), проводят с учетом требований ГОСТ Р ИСО 5725-6 (подпункт 5.3.2.1).

Результаты измерений, выполненные в условиях воспроизводимости, считаются приемлемыми, если выполняются условия

$$| X'_1 - X'_2 | \le R, \quad (6)$$

где X'_1, X'_2 – значения определений массовой доли свободного жира в продукте, полученные в двух лабораториях, в условиях воспроизводимости, %;

R – предел воспроизводимости, значение которого приведено в таблице 1, %.

Если условие (6) не выполняется, то проводят повторные измерения и проверку приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6 (подпункт 5.3.2.1).

При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам анализа.

РАЗРАБОТАНО:

Зав.отделом физической химии — Лепилкина О.В.

Зав. сектором технического контроля молока и молочных продуктов отдела физической химии — Тетерева Л.И.

Ведущий научный сотрудник отдела физической химии — Смыков И.Т.

Инженер отдела физической химии — Логинова И.В.

Библиография

[1] Федеральный закон № 88-ФЗ от 12 июня 2008 г. «Технический регламент на молоко и молочную продукцию»

[2] ТУ 4215-011-7214768-2003 Центрифуга лабораторная для молочной промышленности

[3] ТУ 38-105-1058- 88 Пробки резиновые для жиромеров

[4] ТУ 2631-026-78119972-2010 Хлороформ

Приложение Б

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2527675

СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ ДОЛИ СВОБОДНОГО ЖИРА В ТВЕРДООБРАЗНЫХ ПРОДУКТАХ НА МОЛОЧНОЙ ОСНОВЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ВАКУУМНОЙ СУШКИ

Патентообладатель(ли): ***Государственное научное учреждение Всероссийский научно-исследовательский институт маслоделия и сыроделия Российской академии сельскохозяйственных наук (RU)***

Автор(ы): ***см. на обороте***

Заявка № **2013140826**

Приоритет изобретения **03 сентября 2013 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации ***10 июля 2014 г.***

Срок действия патента истекает **03 сентября 2033 г.**

Врио руководителя Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Л.Л. Кирий

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2502068

СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЛИЧЕСТВА СВОБОДНОГО ЖИРА В ТВЕРДООБРАЗНЫХ ПРОДУКТАХ НА МОЛОЧНОЙ ОСНОВЕ

Патентообладатель(ли): ***Государственное научное учреждение Всероссийский научно-исследовательский институт маслоделия и сыроделия Российской академии сельскохозяйственных наук (RU)***

Автор(ы): ***см. на обороте***

Заявка № **2012149640**

Приоритет изобретения **21 ноября 2012 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации ***20 декабря 2013 г.***

Срок действия патента истекает **21 ноября 2032 г.**

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Б.П. Симонов

Приложение В

Федеральное агентство научных организаций

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
«Всероссийский научно-исследовательский институт маслоделия и сыроделия»
(ФГБНУ ВНИИМС)

Красноармейский бульвар, д. 19, г. Углич, Ярославская область, 152613
Тел./факс: +7(48532) 5-04-39, http://vniims.info, e-mail: mail@vniims.info, uglich-cheese@mail.ru
ОКПО 04610209, ОГРН 1027601303718, ИНН 7612000183, КПП 761201001

УТВЕРЖДАЮ
Директор
Свириденко Ю.Я.
"23" декабря 2016 г.

АКТ
о внедрении результатов диссертационной работы
Логиновой Ирины Вячеславовны

Комиссия в составе:

председатель - Тетерева Л.И. (канд. техн. наук, зав. сектором технического контроля молока и молочных продуктов),

члены комиссии: Делицкая И.Н. (канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник), Волкова Т.А (канд. техн. наук, ученый секретарь), Калабушкин В.В. (канд. техн. наук, зав. лабораторией плавленых сыров) составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы «Структурное состояние жировой фазы сыров и сырных продуктов как фактор влияния на качество», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, использованы в лабораторной практике проведения научных исследований отдела физической химии ФГБНУ ВНИИМС в виде Методики измерений «Определение массовой доли свободного жира в сырах и сырных продуктах с применением вакуумной сушки».

По результатам совместных разработок получено 2 патента:

- Способ определения количества свободного жира в твердообразных продуктах на молочной основе - Пат. 2502068 Российская Федерация, МПК

G01N 33/04 (2006.01) – 2012149640/15; заявл. 21.11.2012; опубл. 20.12.2013, Бюл. № 35 – с.8.

- Способ определения массовой доли свободного жира в твердообразных продуктах на молочной основе с применением вакуумной сушки - Пат. 2502068 Российская Федерация, МПК G01N 33/04 (2006.01) – 2012149640/15; заявл. 21.11.2012; опубл. 20.12.2013, Бюл. № 35 – с.8.

Использование указанной Методики измерений позволяет повысить эффективность и результативность научных исследований, связанных с определением состава и свойств продуктов сыроделия, за счет определения нового показателя – массовой доли свободного жира, характеризующего структурное состояние как жировой фазы, так и структуры продукта в целом. Внедрение новой Методики измерений расширяет арсенал методической базы ФГБНУ ВНИИМС и позволяет повысить научно-технический уровень выполняемых НИР.

Результаты внедрялись при выполнении НИР по темам:

1. Исследовать причины образования свободного жира в структуре продуктов сыроделия и установить влияние его содержания на качество и хранимоспособность, № гос. регистрации 114121850051;
2. Исследовать возможность повышения качества полутвердых сырных продуктов путем регулирования структурного состояния жировой фазы технологическими факторами, № гос. регистрации 115022410070;
3. Разработать импортозамещающую технологию нового вида твердого терочного сыра, № гос. регистрации 114121850045.

Председатель комиссии _____ Тетерева Л.И.

Члены комиссии _____ Делицкая И.Н.

_____ Волкова Т.А.

_____ Калабушкин В.В.

Таблица Г.1 -Матрица планирования и результаты экспериментов по эмульгированию ЗМЖ без эмульгатора

N	X_0	X_1	X_2	X_3	X_4	X_1X_2	X_1X_3	X_1X_4	X_2X_3	X_2X_4	X_3X_4	$Y_{ср}$	Y_1	Y_2	Y_3
1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	**0,070**	**0,080**	**0,060**	
2	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	**0,020**	**0,020**	**0,020**	**0,020**
3	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	**0,080**	**0,080**	**0,080**	
4	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	**0,073**	**0,080**	**0,060**	**0,080**
5	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	**0,020**	**0,020**	**0,020**	
6	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	**0,010**	**0,010**	**0,010**	**0,010**
7	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	**0,050**	**0,050**	**0,050**	
8	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	**0,060**	**0,060**	**0,060**	**0,060**
9	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	**0,200**	**0,200**	**0,200**	
10	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	**0,200**	**0,200**	**0,200**	**0,200**
11	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	**0,260**	**0,280**	**0,260**	**0,240**
12	1	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	**0,300**	**0,300**	**0,300**	**0,300**
13	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	**0,180**	**0,180**	**0,180**	
14	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	**0,240**	**0,280**	**0,220**	**0,220**
15	1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	**0,213**	**0,220**	**0,220**	**0,200**
16	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	**0,220**	**0,220**	**0,220**	**0,220**
	b0	b1	b2	b3	b4	b12	b13	b14	b23	b24	b34				
	0,137	**0,089**	**-0,013**	**0,020**	**0,003**	**0,000**	**0,002**	**0,010**	**-0,007**	**0,005**	**0,003**				

Таблица Г.2 - Матрица планирования и результаты экспериментов по эмульгированию ЗМЖ с эмульгатором

N	X_0	X_1	X_2	X_3	X_4	X_1X_2	X_1X_3	X_1X_4	X_2X_3	X_2X_4	X_3X_4	$Y_{ср}$	Y_1	Y_2	Y_3
1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	**0,127**	**0,120**	**0,120**	**0,140**
2	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	**0,100**	**0,100**	**0,100**	
3	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	**0,060**	**0,060**	**0,060**	
4	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	**0,040**	**0,040**	**0,040**	**0,040**
5	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	**0,090**	**0,100**	**0,080**	
6	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	**0,090**	**0,100**	**0,080**	
7	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	**0,060**	**0,060**	**0,060**	
8	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	**0,040**	**0,040**	**0,040**	**0,040**
9	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	**0,320**	**0,320**	**0,320**	
10	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	**0,300**	**0,300**	**0,300**	
11	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	**0,200**	**0,200**	**0,200**	
12	1	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	**0,190**	**0,200**	**0,190**	**0,180**
13	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	**0,287**	**0,300**	**0,280**	**0,280**
14	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	**0,260**	**0,260**	**0,260**	
15	1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	**0,140**	**0,140**	**0,140**	
16	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	**0,200**	**0,200**	**0,200**	
	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_{12}	b_{13}	b_{14}	b_{23}	b_{24}	b_{34}				
	0,156	**0,081**	**-0,011**	**-0,040**	**-0,004**	**-0,005**	**-0,014**	**0,004**	**0,016**	**0,006**	**0,005**				

155

Таблица Г.3 - Матрица планирования и результаты экспериментов по эмульгированию ЗМЖ (без эмульгатора) с расширенным интервалом варьирования фактора X_4

N	X_0	X_1	X_2	X_4	X_1X_2	X_1X_4	X_2X_4	$Y_{ср}$	Y_1	Y_2	Y_3
1	1	-1	-1	-1	1	1	1	**0,080**	**0,080**	**0,080**	
2	1	-1	-1	1	1	-1	-1	**0,053**	**0,060**	**0,060**	**0,040**
3	1	-1	1	-1	-1	1	-1	**0,050**	**0,050**	**0,050**	
4	1	-1	1	1	-1	-1	1	**0,033**	**0,030**	**0,030**	**0,040**
5	1	1	-1	-1	-1	-1	1	**0,260**	**0,280**	**0,260**	**0,240**
6	1	1	-1	1	-1	1	-1	**0,200**	**0,200**	**0,200**	**0,200**
7	1	1	1	-1	1	-1	-1	**0,213**	**0,220**	**0,220**	**0,200**
8	1	1	1	1	1	1	1	**0,173**	**0,200**	**0,160**	**0,160**
	b0	b1	b2	b4	b12	b14	b24				
	0,133	**0,039**	**-0,008**	**-0,009**	**-0,002**	**-0,004**	**0,002**				

156

Приложение Д

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ

Всероссийский научно-исследовательский институт маслоделия и сыроделия – филиал Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный центр пищевых систем им. В.М.Горбатова» РАН
(ВНИИМС – филиал ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем им. В.М.Горбатова» РАН)

Утверждаю
Врио директора ВНИИМС
_____Е.В. Топникова
20.10 2017 г.

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ
по улучшению органолептических показателей полутвердых сырных продуктов

МР 015-2017

№
Учтенный экземпляр
для_____
_____

Врио директора ВНИИМС
_____Е.В. Топникова
_____20 г.

Углич, 2017

Методические рекомендации по улучшению органолептических показателей полутвердых сырных продуктов

МР 015-2017

Методические рекомендации разработаны ВНИИМС – филиалом ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем им. В.М.Горбатова» РАН – Лепилкиной О.В., Логиновой И.В., Мордвиновой В.А.

© ВНИИМС – филиал ФГБНУ
«ФНЦ пищевых систем
им. В.М.Горбатова» РАН

Настоящие методические рекомендации не могут быть полностью или частично воспроизведены, тиражированы и распространены без разрешения ВНИИМС – филиала ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем им. В.М.Горбатова» РАН.

Каждая копия методических рекомендаций без подлинной печати ВНИИМС – филиала ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем им. В.М.Горбатова» РАН недействительна.

Содержание

Введение…….……. 4
1 Термины и определения……..... 5
2 Рекомендации по изготовлению сырных продуктов……... 6
2.1 Выбор заменителя молочного жира…… 6
2.2 Получение эмульсии заменителя молочного жира… 6
2.3 Обработка сырного зерна…… 7
2.4 Созревание……... 8
Библиография……. 9

Введение

Сырные продукты, изготовляемые с использованием заменителей молочного жира, зачастую отличаются от сыров плохо выраженным сырным вкусом, недостаточно пластичной и эластичной консистенцией. Причинами являются различия в жирнокислотном составе жировой фазы, а также в построении ее структуры, которая в сырных продуктах характеризуется низкой доступностью жира для гидролитических ферментов и окислителей. В результате этого процесс накопления продуктов гидролиза и окисления жира, участвующих в образовании характерных сырных вкуса и запаха, в сырном продукте с заменителем молочного жира протекает медленнее, чем в сыре. Для активизации этого процесса необходимо увеличить доступность жира, направленно влияя на процесс формирования структуры жировой фазы во время изготовления сырного продукта.

Исследованиями, проведенными во ВНИИМС, установлена возможность увеличения доступности жира в сырных продуктах путем регулирования технологических параметров процесса производства на стадиях эмульгирования заменителя молочного жира в обезжиренном молоке, обработки сырного зерна, созревания сырной массы.

Настоящие Методические рекомендации содержат ряд практических советов и предложений по изготовлению полутвердых сырных продуктов, направленных на формирование структуры жировой фазы с доступным жиром с целью улучшения органолептических показателей.

Методические рекомендации предназначены для мастеров-сыроделов и инженеров-технологов, занимающихся разработкой технологий производства полутвердых сырных продуктов и аналогов сыра с полной заменой молочного жира заменителями молочного жира.

1 Термины и определения

В Методических рекомендациях используются термины с соответствующими определениями:

1.1 **сырный продукт:** Молокосодержащий продукт, произведенный в соответствии с технологией производства сыра – п. 5 гл. II ТР ТС 033/2013 [1].

1.2 **заменитель молочного жира:** Продукт с массовой долей жира не менее 99,0 %, предназначенный для замещения молочного жира в пищевых продуктах, произведенный из немодифицированных и (или) модифицированных растительных масел с добавлением или без добавления пищевых добавок, с температурой плавления не более 36 °С, содержащий не более 5 % массовой доли твердых триглицеридов при 35 ºС, не более 65 % массовой доли насыщенных кислот от суммы жирных кислот, в том числе не более 38 % массовой доли пальмитиновой кислоты от суммы жирных кислот – пп. 25 п.3 ст. 2 гл. 2 ТР ТС 024/2011 [2].

1.3 **доступный жир:** Жир в структуре сырной массы, доступный для ферментов, окислителей и др. взаимодействующих с ним веществ.

1.4 **технологическая операция**: Часть технологического процесса, выполняемая непрерывно на одном рабочем месте, над одним или несколькими одновременно обрабатываемыми объектами.

1.5 **эмульгирование:** Технологическая операция получения эмульсии заменителя молочного жира, необходимая для предотвращения разделения жировой и водной фаз и сохранения жира в структуре сырного продукта.

2 Рекомендации по изготовлению сырных продуктов

2.1 Выбор заменителя молочного жира

Общие требования к заменителям молочного жира, используемым при производстве сырных продуктов, представлены в [3] и [4]. В дополнение к ним выбор заменителя молочного жира следует делать в пользу композиций, содержащих в своем составе низкомолекулярные эмульгаторы – моно- и диглицериды жирных кислот. Их присутствие позволяет получить мелкодиспергированную эмульсию с оболочками на поверхности капель жира, имеющими пористую структуру, обеспечивающую доступность заключенного внутри жира.

Предпочтение следует отдавать заменителям молочного жира, предназначенным специально для производства сырных продуктов. Их жирнокислотный состав сбалансирован с учетом особенностей состава сырных продуктов по содержанию насыщенных, полиненасыщенных и мононенасыщенных жирных кислот, а также по содержанию полиненасыщенных жирных кислот семейств омега-3 и омега-6. Для формирования сырного вкуса и запаха сырного продукта важно присутствие в составе заменителя молочного жира летучих водорастворимых жирных кислот (масляной, капроновой, каприловой, каприновой и др.)

2.2 Получение эмульсии заменителя молочного жира

Жировую эмульсию получают из смеси, составленной из предварительно расплавленного заменителя молочного жира и обезжиренного молока, путем интенсивного перемешивания с использованием роторных диспергаторов или путем гомогенизации на гомогенизаторах различного типа.

При составлении смеси температура смешиваемых компонентов должна быть одинаковой и составлять (50 ± 5) °С. Недопустимо

добавлять расплавленный заменитель молочного жира в обезжиренное молоко, имеющее температуру ниже 30 °С во избежание застывания жира.

Массовая доля заменителя молочного жира в смеси с обезжиренным молоком может составлять от 10 % до 30 %. Процесс эмульгирования проходит легче и более устойчивой получается эмульсия, когда массовая доля заменителя молочного жира в смеси составляет 10 % ─ 12 %.

Температура эмульгирования смеси должна находиться в диапазоне 45 °С ─ 65 °С. При использовании заменителя молочного жира с эмульгатором предпочтительней использовать температуру 65 °С, т.к. при этой температуре моно- и диглицериды жирных кислот переходят в жидкое состояние (плавятся) и лучше проявляют свою эмульгирующую способность.

При использовании диспергаторов роторного типа продолжительность эмульгирования может составлять от 1 мин до 5 мин в зависимости от интенсивности эмульгирования (числа оборотов в минуту).

При использовании заменителя молочного жира с эмульгатором предпочтительнее проводить эмульгирование при большом числе оборотов ротора (10000 ─ 20000 об/мин) непродолжительное время (1 - 2 мин.). Если используется заменитель молочного жира без эмульгатора, то его эмульгирование следует проводить при меньшей интенсивности (3000 ─ 5000 об/мин.), но с большей продолжительностью (3 ─ 5 мин.).

2.3 Обработка сырного зерна

Во время технологической операции «Обработка сырного зерна» происходит синерезис белковой структуры, в результате чего она сжимается и уплотняется, изолируя в своих полостях капли жира.

Для того чтобы обеспечить необходимую доступность жира

обработку сырного зерна следует проводить при пониженной температуре второго нагревания (38 ± 2) °С и минимальной продолжительности выдержки зерна при этой температуре (10 — 12 мин).

Такие «щадящие» режимы обработки зерна обеспечивают проницаемость белковой структуры и, следовательно, доступность заменителя молочного жира.

2.4 Созревание

Главная роль в формировании органолептических показателей сыров и сырных продуктов отводится созреванию, во время которого наряду с гидролизом белка и лактозы происходит гидролиз и окисление жира. Образующиеся при гидролизе и окислении жира вещества придают сырной массе выраженный вкусовой профиль и формируют богатство его оттенков.

Накопление продуктов гидролиза и окисления жира в сырных продуктах происходит с запозданием на 20-30 сут. из-за изначально низкого уровня кислотности и массовой доли окисленных веществ в заменителях молочного жира по сравнению с молочным жиром в сырах.

При использовании бактериальных концентратов на основе мезофильных молочнокислых микроорганизмов, традиционных для изготовления полутвердых сыров с низкой температурой второго нагревания, продолжительность созревания сырных продуктов рекомендуется увеличить до 70 — 80 сут.

Библиография

[1] Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 033/2013 «О безопасности молока и молочной продукции».

[2] Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 024/2011 «Технический регламент на масложировую продукцию».

[3] ГОСТ Р 53512-2009 «Продукты сырные. Общие технические условия».

[4] ГОСТ 31648-2012 «Заменители молочного жира. Технические условия».